

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VERTRETEN DURCH

H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

177. BAND, 1. HEFT

MIT 20 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 30. SEPTEMBER 1960)



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1960

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann, und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1\frac{1}{2}$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann

München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 177	Inhaltsverzeichnis	Heft 1
	Originalabhandlungen	Seite
EISENBRAND, J., und M. RAISCH, Beiträge zur Fluorimetrie. IV. Die fluorimetrische Bestimmung des Glycerins nach Überführung in Chinolin unter Verwendung von kurzwelligem UV-Licht (313 nm). Mit 2 Textabbildungen		1
DUTT, N. K., and K. P. SEN SARMA, Diallyldithiocarbamidohydrazine (Dalzin) as an Analytical Reagent. Part III. Determination of Mercury and its Separation from other Metals		4
DUTT, N. K., and K. P. SEN SARMA, Diallyldithiocarbamidohydrazine (Dalzin) as an Analytical Reagent. Part IV. Determination of Silver and its Separation from other Metals		7
SPECKE, H., E. JACKWERTH und G. HÖVERMANN, Über den Einfluß der Lösungsmittel auf die Zusammensetzung extrahierter anorganischer Verbindungen. Mit 5 Textabbildungen		10

Fortsetzung Seite 3

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VERTRETEN DURCH

H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

177. BAND

MIT 97 ABBILDUNGEN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1960

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 177. Bandes

Originalabhandlungen

	Seite
ASMUS, E., und K. OHLS, 1,2-Dimorpholyl-äthan als Reagens in der quantitativen Analyse. I. Gravimetrische Quecksilberbestimmung. Mit 8 Textabbildungen	100
BLASIUS, E., und M. FISCHER, Papierchromatographische und papierionophoretische Trennung der Platinelemente und des Goldes. Mit 1 Textabbildung	412
DUTT, N. K., and K. P. SEN SARMA, Diallyldithiocarbamidohydrazine (Dalzin) as an Analytical Reagent. Part III. Determination of Mercury and its Separation from other Metals	4
DUTT, N. K., and K. P. SEN SARMA, Diallyldithiocarbamidohydrazine (Dalzin) as an Analytical Reagent. Part IV. Determination of Silver and its Separation from other Metals	7
EISENBRAND, J., und M. RAISCH, Beiträge zur Fluorimetrie. IV. Die fluorimetrische Bestimmung des Glycerins nach Überführung in Chinolin unter Verwendung von kurzwelligem UV-Licht (313 nm). Mit 2 Textabbildungen	1
FEHÉR, F., K. H. SAUER und H. MONIEN, Zur analytischen Charakteristik des elementaren Schwefels. Beiträge zur Chemie des Schwefels, 55	109
GEYER, R., und G. HENZE, Die Redox-Potentiale des Wolframs in salzsauren Lösungen. Mit 4 Textabbildungen	185
GEYER, R., und P. NIKLAS, Harzmembranen zur Indizierung von Säure-Base-Titrationen. Mit 10 Textabbildungen	166
GREGOROWICZ, Z., und F. BUHL, Redoxindikatoren in der indirekten volumetrischen Anionenbestimmung. Bestimmung von Sulfationen mit Blei(II)-nitrat	91
HAHN, F. L., Eine allgemeingültige Formel für den Zusammenhang zwischen Reagenszusatz und Potentialänderung in Maßanalysen	113
HNILČKOVÁ, M., und L. SOMMER, Pyridin-2-azo-1-dihydroxynaphthalin-2,3-sulfonsäure-6 und Pyridin-2-azo-4-orein, zwei neue chelatometrische Indikatoren	425
HOFFMANN, E., Determination of Sodium Sulphate, Calcium Chloride and Sodium Chloride in Gypsum Plaster	353
JACKWERTH, E., und H. SPECKER, Versuche zur fraktionierten Extraktion von Kationen und Anionen. Mit 6 Textabbildungen	327
JANAUER, G. E., und J. KORKISCH, Spektrophotometrische Bestimmung von Mikrogrammengen Nickel mit Solochromrot ERS. Mit 3 Textabbildungen	407
KAINZ, G., und H. HORWATITSCH, Über sehr wirksame Rohrfüllungen zur C-H-Bestimmung. Mit 4 Textabbildungen	321
KAINZ, G., und H. HORWATITSCH, Über die Oxydationsleistung von Mischpräparaten bei der C-H-Analyse. Mit 5 Textabbildungen	344
KLUH, I., J. DOLEŽAL und J. ZÝKA, Rasche reduktometrische Bestimmung von Mangan in Legierungen und Mineralien. Mit 3 Textabbildungen	14
LEWANDOWSKI, A., und H. WIERZBICKA, Quantitative Bestimmung heterocyclischer Verbindungen mittels Ionenaustauscherpapier. Mit 2 Textabbildungen	334
LIEBER, W., Quantitative Titanbestimmung mit ÄDTA	429
MAJUMDAR, A. K., and J. G. SEN GUPTA, Spectrophotometric Determination of Platinum. Anthranilic Acid as a Reagent. With 4 Figures in the Text	265
MAJUMDAR, S. K., and A. K. DE, Thenoyltrifluoroacetone as a Reagent for Cobalt	97
NEEB, R., Die Verwendung von Phosphonium- und Arsoniumsalzen zur gravimetrischen Bestimmung des Osmiums. Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle. VIII. Mit 5 Textabbildungen	20

NEEB, R., Die gravimetrische Bestimmung des Iridiums mit Phosphonium- und Arsoniumsalzen. Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle. IX	420
PFEIFER, V., und F. HECHT, Über die Anwendbarkeit der Benzoinoxim-Extraktion des Wolframs bei Stahlanalysen (Untersuchungen mit Hilfe von Radiowolfram). Mit 1 Textabbildung	175
RAO, G. PRABHAKAR, and A. R. VASUDEVA MURTHY, Cerimetry in Nonaqueous Media	86
RAO, P. V. KRISHNA, I. SUBRAMANYAM and G. GOPALA RAO, Electrometric Titration of Hydrazine with Cerium(IV)-Sulphate. With 1 Figure in the Text	36
RAO, U. VEERESWARA, A Titrimetric Determination of Uranium in Presence of Organic Solvents	190
REICH, G., W. BARTHEL und L. MÜLLER, Über die Papierchromatographie formaldehydkondensierter Hydroxyaryle nach vorheriger Kupplung zu Azofarbstoffen	274
RIEMSCHEIDER, R., G. PAULING und W. ERNST, Über die quantitative Bestimmung von cis- und trans-Buten-(2)-diol-1,4-dibenzoat. Mit 1 Textabbildung	35
SARUDI (v. STETINA), I., Zur Trennung des Calciums von Magnesium	404
SCHULEK, E., K. BURGER und M. FEHÉR, Über die Hydrolyse und analytische Kontrolle der Salpetersäureester („Nitrokörper“)	81
SHARADA, K., and A. R. VASUDEVA MURTHY, Oxidation of Polythionates with Chloramine-T	401
ŠINGLIAR, M., A. BOBÁK, J. BRÍDA und L. LUKAČOVIČ, Die Anwendung gemischter stationärer Phasen in der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie. Mit 6 Textabbildungen	161
SPECKER, H., E. JACKWERTH und G. HÖVERMANN, Über den Einfluß der Lösungsmittel auf die Zusammensetzung extrahierter anorganischer Verbindungen. Mit 5 Textabbildungen	10
STRAUMANIS, M. E., and T. EJIMA, Rapid Determination of Metallic Zirconium and of Oxygen in Zirconium-Oxygen Alloys by the Hydrogen Evolution Method	241
STUCK, W., Die Bestimmung von Schwefelsäure neben anorganischen und organischen Säuren durch potentiometrische Titration in Methanol. Mit 1 Textabbildung	338
SZEKERES, L., und E. BAKÁCS-POLGÁR, Bestimmung von Alkalicarbonat neben Alkalihydroxyd	89
UMLAND, F., und K.-U. MECKENSTOCK, Verteilung von Metallchelaten mit verschiedenen, in 7-Stellung substituierten 8-Hydroxychinolinderivaten zwischen Wasser und Chloroform. II. Mitteilung. Mit 9 Textabbildungen	244
YAMAGUCHI, S., Zur Thermo- und Magnetoanalyse des Ni-Fe-Systems mit Elektronen. Mit 5 Textabbildungen	269
ZAKI, M. R., and K. SHAKIR, Organic Azo-Dyes in Quantitative Analysis. II. A Selective Complexometric Indicator for Thorium	196

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur (Internationale Union für reine und angewandte Chemie, Nomenklatur-Kommission für anorganische Chemie; J. R. MAJER; G. O. MÜLLER; N. I. BLOK; W. GEILMANN)	42
Spektralanalyse (H. PFUNDT; E. A. SERGEEV, L. S. MARGOLIN, P. A. STEPANOV, M. V. BELOBRAGINA und N. A. ŽUKOVA; V. D. PISAREV und N. P. VASILEV; J. A. D. RAJCHBAUM und M. A. LUŽNOVA)	43
Dampf-Flüssig-Verteilungschromatographie (R. S. PORTER und J. F. JOHNSON; R. S. PORTER und J. F. JOHNSON)	44
Papierchromatographie (J. C. GIDDINGS und R. A. KELLER; G. G. BLAKE; B. M. JOHNSTONE und G. P. BRINER)	45

1960	Inhaltsverzeichnis	V
		Seite
Elektrophorese (Z. JAKOVAC und M. LEDERER; R. J. WIEME; R. J. WIEME; R. J. WIEME; H. PEETERS und P. VUYLSTEKE; H. PEETERS, P. VUYLSTEKE und R. NOE; H. PETERS und P. VUYLSTEKE).		46
Coulometrie (E. L. ECKFELDT; S. W. FELDBERG und C. E. BRICKER; W. B. MATHER jr. und F. C. ANSON; R. G. SELIM und J. J. LINGANE; P. TUTUND- žić und S. MLADENVIĆ). Mit 2 Textabbildungen.		47
Polarographische Analyse in der organischen Chemie (M. P. SOUCHAY)		49
Chromatopolarographie (W. KEMULA und D. SYBILSKA; W. KEMULA; H. BU- CHOWSKI und W. PAWLowski; W. KEMULA, D. SYBILSKA und J. GEISLER; H. BUCHOWSKI und W. PAWLowski)		50
Analytische Anwendungen der cyclischen Wechselstrom-Voltammetrie (A. L. JULIARD; A. L. JULIARD).		52
Potentiometrie schwacher Säuren (I. SHAIN und G. R. SVOBODA).		52
Einfluß von Netzmitteln auf die spektrophotometrische pH-Bestimmung (I. SANGHI und N. V. PARTHASARATHY).		53
Titrationen in nichtwäßriger Lösung (M. M. CASO und M. CEFOLA; N. VAN MEURS und E. A. M. F. DAHMEN; M. M. CASO und M. CEFOLA).		53
Bestimmung der freien Säuren in Gegenwart von hydrolysierbaren Kationen (F. J. MILLER und P. F. THOMASON; J. JORDAN und T. G. ALLEMAN)		55
Bestimmung freier Wasserstoff- und Hydroxyl-Radikale (G. V. PUTIRSKAJA, A. I. ČERNOVA und L. MATUŠ)		55
Formal-Oxydationspotentiale substituierter 1,10-Phenanthrolin-Eisen-Kom- plexe im Vanadat-Vanadyl-System (G. F. SMITH und W. M. BANICK jr.) . . .		55
Darstellung von Vergleichsproben von Titanwasserstoff (M. J. TRZECIAK). . . .		56
Neuere Entwicklungen und Probleme in der anorganischen analytischen Chemie auf dem Gebiet der Reaktormaterialien (C. J. RODDEN).		56
Sauerstoffbestimmung in radioaktiven Lösungen (W. G. KNAPP). Mit 1 Text- abbildung		56
Nachweis und Bestimmung von Peroxogruppen (H. HARTKAMP).		57
Horizontale Bürette, Wägebürette und Titriertisch für Mikrotitrationen (M. PEČAR).		58
Zusammenbau eines Mehrzweck-automatisch-registrierenden photometrischen Titrators aus handelsüblichen Geräten (P. W. MULLEN und A. ANTON). . . .		58
Hochfrequenztitrimeter (V. KYTE und A. I. VOGEL; J. L. HALL).		58
Bleidioxydelektroden bei acidimetrischen Titrationen (I. M. ISSA und A. A. ABDUL AZIM)		58
Automatisches Titrimeter zur direkten Aufnahme von Titrationskurven (H. IRVING und L. D. PETTIT)		59
Ein Vielzweckgerät mit x-y-Schreiber für die Elektroanalyse (A. J. BARD; J. J. LINGANE; R. W. LAMPHERE und L. B. ROGERS)		59
Spektralanalyse (A. DANIELSSON und G. SUNDKVIST; A. DANIELSSON, F. LUNDGREN und G. SUNDKVIST)		357
Differentialphotometrie bei höheren Konzentrationen an Nickel-, Kobalt-, Chrom- und Kupferperchloratlösungen (S. D. ROSS und D. W. WILSON; H. SPECKER, E. JACKWERTH und H. HARTKAMP)		357
Trennung von Kationen der III. analytischen Gruppe an Kationenaustauschern (A. I. KOMLEV und A. A. CHOMACKAJA)		358
Papierchromatographie (H. CHALOPIN; I. A. PEARL und P. F. MCCOY)		358
Reduktionschromatographie von Kationen (A. GÓRSKI und E. KŁOCZKO)		358
Elektrolytische Chromatographie (A. GÓRSKI und J. MOSZCZYŃSKA)		359
Polarographie (E. N. VINOGRADOVA und G. V. PROCHOROVA)		359
Bestimmung der Radioaktivität von fein zerteilten festen Substanzen durch Suspension in einem Gelseintillator (S. HELF, C. G. WHITE und R. N. SHELLEY)		360
Isotopenverdünnungsmethode (I. P. ALIMARIN und G. N. BILIMOVITCH)		360
Elektronen- und Kern-Resonanzspektroskopie (G. T. WALKER)		361
Präzisions-Absorptionsmeter für die Atom-Absorptionsspektralanalyse (H. V. MALMSTADT und W. E. CHAMBERS; H. V. MALMSTADT und J. D. WINE- FORDNER)		361

Bericht über den derzeitigen Stand der Zonenschmelztechnik (E. F. G. HERINGTON)	361
Schema für die qualitative Analyse von Anionen (I. K. TAIMNI und M. LAL; I. K. TAIMNI und M. LAL)	361
Beständigkeitskonstanten der Komplexe einer Anzahl zweiwertiger Metalle mit Cyclohexandiamintetraessigsäure, Diäthylentriaminpentaessigsäure, Äthylenglykol-bis(β -aminäthyläther)-N, N'-tetraessigsäure, Äthylätherdiamintetraessigsäure und N-Hydroxyäthyläthylendiamintrisessigsäure (J. H. HOLLOWAY und CH. N. REILLEY)	361
Löslichkeit von Metallkomplexen halogener 8-Mercaptochinolinderivate in organischen Lösungsmitteln (JU. A. BANKOVSKIJ und E. F. LOBANOVA)	362
Einfluß der Erhitzungszeit und -temperatur auf die Löslichkeit von Chromphosphat, Nickelchromit, Chromarsenat, Kobaltwolframat sowie Kobalt-, Nickel- und Mangan-antimonat (J. K. TAIMNI und J. S. AHUJA; I. K. TAIMNI und J. S. AHUJA)	362
Handschuhkammer zum Einschmelzen sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlicher Proben in Capillaren (A. F. WILLIAMS und T. O. PARK)	362
Löslichkeit von Tributylphosphinoxid in Wasser und umgekehrt von Wasser in TBPO (C. E. HIGGINS und W. H. BALDWIN)	363
Temperatursteigerungen, die beim Zentrifugieren auftreten können (C. E. HIGGINS und W. H. BALDWIN; C. E. HIGGINS und W. H. BALDWIN)	363
Anwendung von Zirkoniumtiegeln für Peroxydschmelzen (G. M. PETRETIC; J. I. DINNIN; R. P. ANIBAL; W. F. HILLEBRAND, G. E. F. LUNDALL, M. S. BRIGHT und J. I. HOFFMAN)	364
Verbesserte galvanische Mikrozele für die Gas- und Wasserdampfbestimmung (A. BERTON; A. BERTON). Mit 2 Textabbildungen	364
Photometer für die fortlaufende Uranbestimmung in radioaktiven Strömen (F. A. SCOTT und R. D. DIERKS)	365
Automatisch kontinuierlich arbeitender coulometrischer Titrator und seine Anwendung auf acidimetrische Titrationen (A. TAKAHASHI; A. TAKAHASHI)	365
Literatur (F. LEHMANN; R. U. BONNAR, M. DIMBAT und F. H. STROSS; F. TÖDT)	430
Spektralanalyse (M. KULCSÁR; M. KULCSÁR)	431
Spektrochemische und röntgenfluorimetrische Spurenbestimmung (N. W. H. ADDINK)	431
Hochfrequenztitrationen an einer Impedanz-Meßbrücke (J. M. WALKER, J. L. LAMBERT und L. D. ELLSWORTH; J. L. HALL und J. A. GIBSON jr.)	432
Coulometrische Titrationen (E. BARENDRECHT; W. OELSON, G. GRAUE und H. HAASE; W. OELSEN und G. GRAUE; L. WETTERNIK; J. M. RELLEGE; A. LIBERTI; F. A. KEIDEL; P. HERSCH; E. BARENDRECHT)	432
Amperometrische und potentiometrische Titration an zwei Metall-Indicatorelektroden (J. T. STOCK; J.-É. DUBOIS und W. WALISCH; U. F. FRANCK; H.-J. SCHMIDT)	433
Amperometrische Titration in Redoxsystemen (W. M. SMIT)	433
Trennung der Zinkgruppensulfide bzw. der selektiven Fällung von Zink aus essigsaurer Lösung (D. BAILEY und W. M. DOWSON)	433
Titration von Metalloxinaten mit Kaliummethoxyd in Äthylendiamin (E. E. UNDERWOOD und A. L. UNDERWOOD; J. S. FRITZ und R. T. KEEN)	434
Übersicht über die Titrationsmethoden mit Hexacyanoferrat(III) als Oxydant (B. R. SANT und SUSELA B. SANT)	434
Säure-Base-Indicatoren (J. A. BISHOP)	435
Farbänderung der Metallfluorchromindikatoren in Abhängigkeit vom pH-Wert (J. KÖRBL und V. SVOBODA)	435
Blockieren von Indicatoren und seine Ausschaltung (R. PRIBIL)	435
Ionenaustauscherharz-Indicatoren (L. LÉGRÁDI)	436
Entwicklung eines Titrators für potentiometrische Titrationen (M. T. KELLEY, D. J. FISCHER und E. B. WAGNER; J. H. COOPER; L. T. CORBIN und J. H. COOPER)	436
Apparatur zur Mikrotitration (R. BERRET)	437

II. Analyse anorganischer Stoffe

Rasche Bestimmung von Wasser (P. BOYMOND und M. AKDEMIR)	59
Lithiumbestimmung als Phosphat (C. C. PATEL und K. N. VISHWESHWARIAH)	60
Mikronachweis von Kupfer (R. N. GOLOVATY, V. V. OŠČAPOVSKIJ und L. I. ZEMLJANSKAJA)	60
Messung der Dicken elektrolytischer Niederschläge von Kupfer und Nickel auf einem von diesen beiden Elementen freien Grundmetall mit Hilfe der Emissionslösungsspektralanalyse (J. BOUTET und G. IMBERT)	61
Silber (J. RŮŽIČKA; E. POPPER, L. POPA, V. JUNIE und L. ROMAN)	61
Spektralphotometrische Bestimmung von 4 bis 14 μg Gold(III) (T. M. COTTON und A. A. WOOLF)	63
Komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium (E. RAUTENBERG, H. OSSENBERG-NEUHAUS und A. WIEGBOLDT; K. GERLACH)	63
Eignung von o-Halogen-o'-hydroxyazoverbindungen als Metallindikatoren und als colorimetrische Reagentien für Calcium, Magnesium und Thorium (T. IWACHIDO, H. MIYATA und K. TOEI; K. EMI, K. TOEI und Mitarb.)	63
Wärmebeständigkeit und titrimetrische Bestimmung von Dekaboran (M. I. FAUTH und C. F. MCNERNEY)	64
Verflüchtigung von Borsäure aus Lösungen (Š. K. AŠRATOVA; JU. M. KOSTRIKIN und V. A. KOROVIN)	64
Tüpfelnachweis von Aluminium (L. N. AIZENBERG)	65
Flammenspektren von Scandium, Yttrium und den Seltenen Erden (T. C. RAINS, H. P. HOUSE und O. MENIS)	65
Chromatographische Trennung einiger radioaktiver Seltener Erden (G. B. MASLOVA, P. P. NAZAROV und K. V. ČMUTOV)	65
Cer (V. VOICU und I. DEMA; H. GOTÔ und Y. KAKITA; L. PASSERINI und L. MICHELOTTI; R. A. REED)	65
Uran (G. R. PRICE, R. J. FERRETTI und S. SCHWARTZ; N. GETOFF; J. H. KENNEDY; A. G. HAMLIN und B. J. ROBERTS; K. SINGH und D. PATNAIK; K. SINGH, B. SAHOO und D. PATNAIK)	66
Gewichtsanalytische Bestimmung von Thallium als Dichromat in Gegenwart anderer Elemente (N. I. BAŠILOVA; N. I. BAŠILOVA)	68
Blei (A. G. STROMBERG und V. E. GORODOVYCH; V. B. VOUK und O. A. WEBER; O. A. WEBER und V. B. VOUK)	68
Ammoniak (O. I. MILNER und R. Z. ZAHNER; O. I. MILNER, R. J. ZAHNER, L. S. HEPNER und W. H. COWELL; G. P. ALEKSANDROV und V. S. TICHONOVA)	69
Nitrit (Y. KATSUBE und J. H. YOE; L. S. BARK, R. CATTERALL, O. METH-COHN und H. SUSCHITZKI)	70
Hyponitritonen (H. M. STEVENS)	70
Gaschromatographische Trennung des Stickstofftrifluorides vom Kohlenstofftetrafluorid (E. NACHBAUR und A. ENGELBRECHT; E. CREMER und L. ROSELIUS)	71
Photometrische Bestimmung der Phosphorsäure als Vanadatomolybdatphosphorsäure (M. ISHIBASHI und M. TABUSHI)	71
Komplexometrische Bestimmung von Phosphat und Sulfat im Gemisch (N. IRITANI und T. TANAKA)	71
Wismut (R. H. CAMPBELL und M. G. MELLON; B. B. BENDIGO, R. K. BELL und H. A. BRIGHT; V. S. SOTNIKOV und I. P. ALIMARIN)	71
Spektrophotometrische und absorptiometrische Mikrobestimmung von Vanadium mit ÄGTA (F. BERMEJO-MARTÍNEZ und M. PAZ-CASTRO)	73
Trennung von Niob und Tantal durch Extraktion mit Tributylphosphat (D. I. RJABČIKOV und M. P. VOLYNEC)	73
Elektrometrische Bestimmung von Sauerstoff in wäßriger Lösung (G. S. JAMES und M. J. STEPHEN)	73
Gelbe Komplexverbindungen des Tellurs mit Thioharnstoff (J. VŘEŠTÁL)	74
Elektromagnetische Trennung der Isotopen von Tellur, Thallium, Blei und Bromid in nichtflüchtigen Verbindungen und in freiem Tellur (W. ŽUK)	74

Fluor (E. J. FOX und W. A. JACKSON; L. FINE und E. A. WYNNE; S. SASS, N. BEITSCH und C. U. MORGAN; H. H. WILLARD und O. B. WINTER; W. M. HOSKINS und C. A. FERRIS; W. D. ARMSTRONG)	74
Bestimmung von Jod in Thallium(I)-jodidniederschlägen (E. JEUNG und E. H. HUFFMAN)	76
Zusammensetzung der Eisen(III)-rhodanokomplexe in wäßrigen und nicht-wäßrigen Lösungen (A. OKÁČ und M. HNILČKOVÁ)	76
Komplexometrische Titration von Eisen neben Aluminium (D. G. DAVIS und W. R. JACOBSEN)	77
Kobalt (W. HAERDI, J. VOGEL, D. MONNIER und P. E. WENGER; F. VYDRA und R. PŘIBIL; J. VOGEL, D. MONNIER, W. HAERDI und P. E. WENGER)	77
Spektralphotometrische Bestimmung von Kobalt und Chrom nebeneinander (J. T. MACQUEEN, S. B. KNIGHT und CH. N. REILEY)	79
Gravimetrische Bestimmung von Nickel und Palladium mit α,β -Dioximinoacetoacet-o-toluidid (J. S. DAVE und A. M. TALATI; J. S. DAVE und A. M. TALATI)	79
Platinmetalle (J. H. W. FORSYTHE, R. J. MAGEE und C. L. WILSON; J. H. W. FORSYTHE, R. J. MAGEE und C. L. WILSON; V. VOICU und I. DEMA)	79
Chromatographische Trennung der Alkalimetalle (E. C. MARTIN)	277
Trennung der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Caesium (C. GUALANDI, I. MAZZEI und G. BURANA; G. VENTURELLO, C. GUALANDI und J. MAZZEI)	277
Bestimmung von Kupfer mit α,β -Dioximinoacetoacetanilid (J. S. DAVE und A. M. TALATI; J. S. DAVE und A. M. TALATI)	278
Spektrophotometrische Kupferbestimmung mit Ammoniumpyrophosphat (C. J. KEATTCH)	278
Bestimmung von Silber mit Hydrazinsulfat (J. VULTERIN und J. ZÝKA; J. VULTERIN und J. ZÝKA)	279
Flammenphotometrische Bestimmung kleiner Strontiummengen neben viel Calcium und Barium (E. PUNGOR und I. KONKOLY-THÉGE; E. PUNGOR und A. HEGEDŰS)	279
Verwendung von Azofarbstoffen als Reagentien für Aluminium und Beryllium (N. APPALA RAJU und K. NEELAKANTAM)	279
Photometrische Bestimmung der Gesamtkonzentration von Seltenen Erden (A. F. KUTEINIKOV und G. A. LANSKŮ)	280
Neue spektrophotometrische Bestimmungsmethode der Seltenen Erden, darunter Yttrium und Cerium mit Brompyrogallolrot (J. HERRINGTON und K. C. STEED)	280
Papierchromatographische Bestimmung von kleinen Mengen Yttrium und Zirkonium mit organischen Reagentien (G. KALLISTRATOS, A. PFAU und B. OSSOWSKI)	281
Direkte gewichtsanalytische Bestimmung von Uranylнитrat in Tributylphosphat (V. SRAIER; W. B. WRIGHT)	281
Trennung des Urans von einigen Metallen durch Ionenaustausch (S. M. KHOPKAR und A. K. DE)	282
Wertigkeit von in Lösung vorliegenden Neptuniumionen (R. W. STROMATT; J. C. SULLIVAN, D. COHEN und J. C. HINDMAN)	282
Colorimetrische Bestimmung von Silicium neben Phosphor (J. PAUL und W. F. R. POVER)	282
Komplexometrische Bleibestimmung nach vorangegangener Abtrennung als Sulfat (O. B. BUDEVSKIJ)	283
Bestimmung von Zirkonium durch Fällung mit Thioglykolsäure (SUSEELA B. SANT und B. R. SANT)	283
Fällung von Phosphor als Ammoniumphosphormolybdat (P. CANNON)	283
Spektralanalytische Bestimmung von Arsen (I. BENKŐ und M. KULCSÁR)	284
Trennung und gravimetrische Bestimmung von Niob, Tantal und Titan (F. J. LANGMYHR und T. HONGSLO)	284
Analyse der Legierungen von Titan, Niob und Tantal (C. U. WETLESEN)	285
Schnelle Bestimmung von Sulfat (J. A. MIKES und J. SZANTÓ; E. SCHÜTZ)	286

Infrarot-spektrophotometrische Bestimmung von Sulfat Spuren in analysenreinen Chemikalien (I. CITRON und A. L. UNDERWOOD; F. NYDAHL; R. J. BERTOLACINI und J. E. BARNEY II)	286
Selen (E. SCHULEK und E. KÖRÖS; E. SCHULEK und L. BARCZA; E. SCHULEK und L. BARCZA; E. SCHULEK und L. BARCZA; R. JENSEN; R. DOLIQUE und S. HERAHIA). Mit 1 Textabbildung	287
Neue empfindliche spektrophotometrische Molybdänbestimmung (A. K. MAJUMDAR und C. P. SAVARIAR)	289
Papierchromatographische Bestimmung von Chlorionen (F. BAYKUT und S. ÖZERİŞ)	289
Neues Verfahren zur spektrophotometrischen Eisen(III)-bestimmung (C. VASSILADES und G. MANOUSSAKIS)	289
Bestimmung von Kobalt neben Zink (J. LASZLOVSKY; J. BOGNÁR)	290
Platinmetalle (S. G. TANDON und S. C. BHATTACHARYA; R. S. SCHREIBER; A. K. MAJUMDAR und J. G. SEN GUPTA; A. K. MAJUMDAR und J. G. SEN GUPTA; D. E. RYAN; A. D. WESTLAND und L. WESTLAND)	290

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Bestimmung von Stickstoff durch Zersetzung der Probesubstanz mit einem Gemisch aus konzentrierter Phosphorsäure und Jodsäure (T. TAKAGI und I. YANAGIDA)	366
Mikrobestimmung von Halogen in organischen Verbindungen (F. W. CHENG; W. SCHÖNIGER)	366

2. Qualitative und quantitative Analyse

Farbreaktion von organischen Verbindungen mit Pentacyano-eisen-Komplexsalzen (S. OHKUMA)	366
Bestimmung von Schwefel enthaltenden organischen Verbindungen (M. WRÓŃSKI)	367
Trennung von primären, sekundären und tertiären aliphatischen Monoaminen, aliphatischen Diaminen, Äthanolaminen, Ammonium- und Tetraalkylammoniumsalzen sowie von Piperazin und Derivaten (D. GROSS; D. J. BELL, W. M. MCINDOE und D. GROSS)	367
Trennung und Identifizierung von niederen Fettsäuren (M. JUREČEK, J. CHURÁČEK und V. ČERVINKA)	368
Bestimmung von Essigsäuregehalten in Essigsäureanhydrid (J. E. FERNANDEZ, R. T. MCPHERSON, G. K. FINCH und C. D. BOCKMAN)	368
Methylenlactone (M. HORÁK und J. PLÍVA)	369
Nachweis der Glyoxylsäure in Gegenwart einiger Monosaccharide oder organischer Säuren (Á. M. PACHOMOV, V. M. PROSTJAKOVA und V. I. IVANOV)	369
Papierchromatographische Trennung von Citronen- und Isocitronensäure (R. POHLUDEK-FABINI, C. WOLLMANN und H. WOLLMANN)	369
Kurzzeitbestimmung carcinogener aromatischer Kohlenwasserstoffe (D. HOFFMANN und E. L. WYNDER)	370
Bestimmung von 3,5-Dinitro-o-toluamiden und verwandten Dinitroverbindungen (G. N. SMITH)	370
Verschiebung der Lichtabsorptionsmaxima von Substanzen mit phenolischen Hydroxylgruppen in verschiedenen Lösungsmitteln (E. SAWICKI, T. R. HAUSER und T. W. STANLEY; C. HANNOT; C. NEUBERG und E. STRAUSS)	371
Elektrophoretische Beweglichkeit sowie die papierchromatographische Trennung von Phenolen (J. B. PRIDHAM; T. SWAIN)	371
Kurze Mitteilung über die Trennung von Phenolderivaten an Ionenaustauschern (G. KRAMPITZ und W. ALBERSMEYER; S. MOORE und W. H. STEIN; R. MÜLLER und G. KRAMPITZ)	373
Quantitative spektrophotometrische Bestimmung von Brenzcatechin, Hydrochinon und Resorcin nebeneinander in wäßrigen Lösungen (J. HALMEKOSKI; N. A. LANGE; D. FOLIN und W. DENIS)	373

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Reaktion nach W. HOEFNER auf Chlorogensäure (R. DIAZ BLASCO, A. DI MENZA und L. N. PIZZORNO; J. SEVILLA und A. DI MENZA)	200
Polarographie von schwefeldioxyd- und sauerstoffhaltigen Fruchtsäften und Mosten (C. F. TIMBERLAKE)	200
Bestimmung der schwefligen Säure in Trockengemüsen (H. ZONNEVELD und A. MEYER; G. W. MONIER-WILLIAMS; J. F. REITH und J. J. L. WILLEMS)	200
Bestimmung von Nickel in Speisefetten (V. P. GOLENDEEV)	201
Elektrophorese von Weizenkleber (H. ZENTNER)	201
Amperometrische Titration von Thiolgruppen in Mehl und in Gluten mit Quecksilber(II)-nitrat oder Silbernitrat (A. H. BLOKSMA)	202
Vitamine (L. ATKIN, A. S. SCHULTZ und C. N. FREY; A. ZOET; G. LAMBERTSEN und O. R. BRAEKKAN)	202
Colorimetrische Bestimmung der Benzoesäure (P. SPANYAR, E. KEVEI und M. KISZEL; H. HADORN und F. H. DOEVELAAR; H. HADORN)	203
Bestimmung von 15 Lebensmittelfarbstoffen (B. KOETHER)	204
Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung von teilweise hydrierten Fetten (P. MÖLLER und M. GABRIELSSON)	291
Bestimmung von Gummi arabicum in Süßwaren (P. FOSTER)	292
Nachweis von Beimengungen von Kupfer oder Zink in Mehl (W. T. J. BINNERTS)	292
Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes der Kartoffelstärke (S. WINKLER)	292
Bestimmung von Amylose in Stärke (B. CARROLL und H. C. CHEUNG)	293
Analysenmethoden für Stärkehydrolyseprodukte (K. HEYNS)	293
Nachweis der Dehydracetsäure (H. SPERLICH)	294
Analytik von Hefe-Extrakten und -Hydrolysaten (H. DILLER und R. DITTMAYER)	294
Colorimetrische Bestimmung der Glutaminsäure in Hydrolysaten von Lebensmitteln (H. ZIMMERMANN; H. SACHS und E. BRAND)	295
Maßanalytische Bestimmung der Chloride in Milch (Deutsche Kommission zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Milch, Milchprodukte und Molkereihilfsstoffe)	295
Bestimmung von Citronensäure in Milch (N. EVENHUIS; J. R. MARIER und M. BOULET)	296
Schnellmethode zur Bestimmung von Milchsäure in Milch und Milcherzeugnissen (K. STEINSHOLT und H. E. CALBERT; F. HILLIG; E. R. LING)	296
Routinebestimmung von Fett in Magermilch oder Milchprodukten mit niedrigem Fettgehalt nach der Gerber-Methode (F. J. MACDONALD)	296
Bestimmung des Kohlensäuregehaltes von Käse (J. C. DE MAN; P. SWARTLING und S. WILLART)	297
Vitamine (R. W. LEHMAN; L. FRIEDMAN; D. B. PARRISH; L. H. MCROBERTS; M. J. DEUTSCH, H. C. PILLSBURY, S. S. SCHIAFFINO und H. W. LOY; M. J. DEUTSCH, S. S. SCHIAFFINO und H. C. PILLSBURY; L. ATKIN, A. S. SCHULTZ, W. L. WILLIAMS und C. N. FREY; N. A. HURLEY)	297
Ausführliche Analysenmethoden für Vanilleextrakte (E. A. PRILL, C. A. PORTER, R. C. STAPLES und H. P. BURCHFIELD)	299
Bestimmung des Gehaltes der Hopfenzapfen an α -Bittersäuren (H. BAUSCH, H. WOLTER und D. SOMMER; M. VERZELE)	299
Papierchromatographie wasserlöslicher Teerfarbstoffe (K. WOJDICH, T. LANGER und L. SCHMID; H. THALER und G. SOMMER)	299

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft (B. E. SALTZMAN; M. D. THOMAS, J. A. MACLEOD, R. C. ROBBINS, R. C. GOETTELMAN, R. W. ELDRIDGE und L. H. ROGERS; B. E. SALTZMAN; P. URONE; J. C. GAGE; E. D. BARBER, F. T. FOX, J. P. LODGE und L. M. MARSHALL; L. C. CRAIG, T. P. KING und A. STRACHER; G. B. CORCORAN; K. O. DONALDSON, V. J. TULANE und L. M. MARSHALL; B. R. HAYLIK, L. M. MARSHALL und J. P. LODGE)	121
---	-----

Automatische Feuchtigkeitsbestimmung in einem Gas mit Hilfe von Fischer-Reagens (A. N. KOROL', N. B. ZNAMENSKAJA und L. P. LOSEV)	123
Bestimmung von Wassergehalten von 1—1000 ppm in Gasen (F. A. KEIDEL; L. G. COLE, M. CZUHA, R. W. MOSLEY und D. T. SAWYER; F. A. KEIDEL)	123
Anwendung eines temperaturprogrammierten Gaschromatographen auf die Trennung von Stadtgas und leichtsiedenden Ölen (S. ARAKI, K. KISHIMOTO und Y. YASUMORI)	124
Apparatur zur laufenden automatischen Bestimmung von Stickoxyd im Generatorgas (J. PIERRAIN)	125
Bestimmung von Öl-Aerosolen (C. A. PARKER und W. J. BARNES)	125
Wasseruntersuchung (R. C. HOATHER und R. F. RACKHAM; J. BARGH; K. H. MANCY und D. A. OKUN; J. A. FRESEN, H. VAN GOGH und J. A. C. VAN PINXTEREN; S. MEGREGIAN)	125
Bestimmung von Germanium in den Ammoniakwässern der Kokereien und Gaswerke (J. GOTTFRIED und V. JÁRA; S. TAKANA und K. SAITO; W. A. SCHNEIDER und E. B. SANDELL; H. J. CLULEY)	126
Entwicklungen und aktuelle Probleme in der Metallanalyse (R. M. FOWLER)	127
Abtrennung des Bors aus Legierungen und anderen Substanzen durch Pyrohydrolyse (V. R. WIEDERKEHR und G. W. GOWARD)	128
Stickstoffbestimmung in Metallen durch Verbrennung in einem Hochfrequenzofen (M. TSUCHIYA; M. TSUCHIYA)	128
Bestimmung von Zinnspuren in Kupfer und dessen Legierungen (H. J. G. CHALLIS und J. T. JONES; P. KARSTEN, H. F. KIES und J. J. WALRAVEN; CH. M. DOZINEL und H. GILL)	128
Spektralanalyse von Siliciummessing (B. P. PAŠEVKIN)	128
Bestimmung der kleinen Gehalte von Kupfer, Eisen und Blei im raffinierten metallischen Silber (W. KEMULA, K. BRAJTER, S. CIEŚLIK und H. LIPÍŃSKA; T. B. GAPON und E. N. GAPON; D. JENTZSCH und I. FROTSCHER)	129
Quantitative Spektralanalyse von als Flugzeugmaterial dienenden Magnesiumlegierungen (J. FIJALKOWSKI; B. L. AVERBACH; J.-P. PUENZIEUX; K. A. SUCHENKO und B. C. KRASILŠČIKOV)	130
Phasenanalyse von Produkten und Zwischenprodukten der metallurgischen Zinkerzeugung (S. G. TROFIMOVA und M. A. ABDEEV)	130
Spektrographische Bestimmung kleiner Mengen Antimon und Zinn in Blei (J. DOWNAROWICZ und Z. ŻAGÓRSKI; H. BLUMENTHAL; H. C. HARRISON und C. C. RALPH)	131
Spektralanalytische Bestimmung von Eisenbeimengungen in Titanspänen (V. V. GUSARSKIJ und I. A. KUZOVLEV; K. A. MOISEEVA, K. A. SUCHENKO, S. I. MLADENCEVA und A. B. AKSENOVA)	132
Eisen, Stahl (A. H. GAVRJUTINA und M. V. UZLJUK; H. AMANO; H. AMANO)	132
Spektralanalyse der Schlacken von Nichteisenmetallen (N. L. FŘŠKOVÁ und M. M. RYSINA)	133
Manometrische Bestimmungsmethode von Calcit und Dolomit im Boden und in Kalkgesteinen (S. I. M. SKINNER, R. L. HALSTEAD und J. E. BRYDON; S. I. M. SKINNER und R. L. HALSTEAD)	134
Spektrographische Bestimmung von Germanium in Zinkerzen und in Produkten ihrer metallurgischen Aufarbeitung (S. WITKOWSKA; M. SLAVIN)	134
Quantitative Spektralanalyse von Bauxit (V. KRIVÁŇ und M. MATHERNY; M. PIERUCCINI und L. BARBATTI-SILVA)	135
Einfache Bestimmung von Uran in Graphit (R. N. ROGERS; G. F. SMITH)	136
Rasche photometrische Bestimmung von Fluorid in Silicatmineralien (N. SHIMODA und N. KURIYAMA)	136
Bestimmung von Chlor in Silicaten (L. C. PECK und E. J. TOMASI)	136
Wasserbestimmung in Hydroxyden und Carbonaten der Alkalien nach KARL FISCHER (E. HEINERTH)	137
Colorimetrische Bestimmung kleiner Eisenmengen in starken Alkalien (F. TRUSELL und H. DIEHL; E. H. HUNTRESS und H. C. WALTER)	137

Phosphorbestimmung in Düngemitteln (C. H. PERRIN; C. W. GEHRKE und F. J. JOHNSON; J. A. BRABSON und W. D. WILHIDE; J. A. BRABSON, R. L. DUNN, E. A. EPPS jr., W. M. HOFFMAN und K. D. JACOB)	138
Bestimmung von Cadmium in zinkreichem Material durch Ionenaustausch (S. KALLMANN, H. OBERTHIN und R. LIU)	140
Bestimmung von Platin, Schwefel und Chlor in Crack-Katalysatoren (A. L. CONRAD und J. K. EVANS)	141
Bestimmung sehr kleiner Mengen Schwefel in Urantrioxyd, Natriumzirkonylfluorid und Flußsäure (R. P. LARSEN, L. E. ROSS und N. M. INGBER; H. C. HELWIG und C. L. GORDON; P. W. WEST und G. C. GAEKE; D. B. HAGERMAN und R. A. FAUST)	141
Vollständige Spektralanalyse von feuerfestem keramischem Material (N. V. SEMKINA und A. B. ŠAČEVIČ)	142
Bestimmung kleiner Chloridgehalte in Gläsern (J. JENEMANN und G. ZIMMERMANN)	142
Freie Fluorwasserstoffsäure in flußsäurehaltigen Niob- und Tantallösungen (W. J. ALLAN und A. R. GAHLER)	143
Bestimmung von organischen Säuren in chromsäurehaltigen Lösungen (H. H. BARBER jr. und W. H. CLINGMAN jr.; W. A. BULEN, J. E. VARNER und R. C. BURRELL)	143
Bestimmung von Siliciumfluorwasserstoffsäure in handelsüblicher Fluorwasserstoffsäure (P. R. GRAFF und F. J. LANGMYHR)	144
Komplexometrische Nickel- und Magnesiumbestimmung in elektrolytischen Nickelbädern (I. M. JURIST und P. G. ŠACHOVA)	144
Eisen und Mangan in Pflanzen und Böden (J. E. ALLAN)	145
Quantitative Analyse von Zuckern durch Ionenaustauschchromatographie unter Zusatz von Boraten in Pflanzenextrakten (J. X. KHYM und L. P. ZILL; K. MORI und M. NAKAMURA; M. NAKAMURA und K. MORI)	145
Bestimmung von Öl in Kokskohle (E. FRIEHMELT und F. STEINBRECHER; G. BRACHT)	145
Gaschromatographische Bestimmung von gelösten Gasen, besonders von Sauerstoff und Stickstoff, in Petroleumfraktionen (J. A. PETROCELLI und D. H. LICHTENFELS)	146
Isolierung von Adamantan (B. J. MAIR, M. SHAMAIENGAR, N. C. KROUSKOP und F. D. ROSSINI)	146
Gruppenanalyse der Asphalte (O. GESCHWIND)	146
Direkte photometrische Titration von Wasser in Essigsäure (S. BRUCKENSTEIN)	147
Titration von Gelatine (St. KICIAK)	147
Bestimmung geringer Wassergehalte in Pyridinbasen (F. OEHME)	147
Bestimmung von Zinkoxyd in vulkanisiertem Gummi (S. H. LANING, M. P. WAGNER und J. W. SELLERS)	148
Übersicht über die physikalische Methode in der Kunststoffprüfung (A. J. STAUVERMAN und I. J. HEIJBOER)	148
Quantitative papierchromatographische Untersuchung von handelsüblichem 4,4-Isopropylidendiphenol (W. M. ANDERSON, G. B. CARTER und A. J. LANDUA)	148
Schnellmethode zur Bestimmung von ionisierbaren Endgruppen in Hochpolymeren (S. R. PALIT)	149
Identifizierung von Nylon und verwandten Produkten (J. HASLAM und J. UDRIS)	149
Schnellbestimmung der Feuchtigkeit in Nylon-Schmelzpulver (N. K. J. SYMONS und E. C. MCKANNAN)	150
IR-spektroskopische Bestimmung von cis- und trans-1,4-Isoprenen in Polyisoprenen (P. J. CORISH)	150
Qualitative Untersuchung der Flammenschutzmittel Tris(1-aziridinyl)-phosphoniumoxyd und Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (T. D. MILES und A. C. DELASANTA)	150
Trennung von waschaktiven Substanzen durch Ionenaustausch (R. WICKBOLD)	151

Papierchromatographische Trennung der Bestandteile des mit Jod-131 markierten Bengal-Rot (F. W. LIMA und R. R. PIERONI)	152
Bestimmung von Borsäure in färbenden Haarspülmitteln (G. T. WALKER).	152
Bestimmung der Lipoidfraktionen des Tabaks (D. N. HELLER)	152
Bestimmung von Wasser in „wasserfreiem“ Fluorwasserstoff (K. OTTO, M. UHLÍŘ und J. PEŠA). Mit 1 Textabbildung	204
Wasser, Abwasser (Joint Committee of ABCM and S. A. C.; P. V. R. SUBRAHMANYAM, C. A. SASTRY und S. C. PILLAI; W. N. ALDRIDGE; F. R. RUSSELL und N. T. WILKINSON; A. BADRINAS)	205
Einfaches Vakuumschmelzverfahren für die Analyse kleiner Gasgehalte in Metallen (S. YANAGISAWA und M. SEKI; W. G. GULDNER und A. L. BEACH).	206
Komplexometrische Bestimmung von Nickel in Nichteisenlegierungen (V. A. NELSON und L. J. WRANGELL; W. F. HARRIS und T. R. SWEET).	206
Bestimmung von Mikrogrammengen Molybdän in Kupfer (H. R. SKEWES; C. S. PIPER und R. S. BECKWITH; S. H. ALLEN und M. B. HAMILTON)	207
Bestimmung geringster metallischer Verunreinigungen in reinstem Zink (W. KEMULA, Z. KUBLICK und S. GŁODOWSKI). Mit 1 Textabbildung.	207
Polarographische Bestimmung von Chrom in Aluminiumlegierungen (M. ARIEL und G. SELZER)	208
Identifizierung von bearbeiteten Aluminium- und Magnesiumlegierungen durch Tüpfelproben (J. A. CATOGGIO)	208
Bestimmung von Mikromengen Bor in Silicium (A. L. SOKOLOVA und N. A. MACHARAŠVILI)	209
Polarographische Bestimmung von Kupfer und Blei in Rohzinn (K. ITSUKI und T. KAJI)	209
Polarographische Bestimmung von Kupfer und Blei in Elektrolytzinn und in hochreinem Selen (K. ITSUKI und T. KAJI).	210
Analyse von Tellur in Bleilegierungen (Z. P. ZAGORSKI und M. CYRANKOWSKA)	210
Bestimmung sehr kleiner Gehalte an Sauerstoff und Stickstoff in kommerziellem Rohtitan (P. S. CROWTHER und H. BRADLEY; W. v. BOLTON).	210
Bestimmung von Spuren Seltener Erden in Zirkonium und seinen Legierungen (D. F. WOOD und M. TURNER; C. W. J. KINGSBURY und R. B. TEMPLE)	211
Analyse niedrig schmelzender Bi-Pb-Cd-Sn-Legierungen (R. PŘIBIL und M. KOPANICA; J. KÖRBL und R. PŘIBIL; J. KÖRBL, R. PŘIBIL und A. EMR; R. PŘIBIL und F. VYDRA)	211
Eisen, Stahl (N. V. BUJANOV und N. P. SUCHOVA; BISRA Methods of Analysis Committee; M. IHIDA; S. WATANABE; L. L. LEWIS und W. A. STRAUB; K. A. KRAUS und F. NELSON; K. L. CHENG und F. J. WARMUTH; K. L. CHENG)	212
Bestimmung von Uran in Erzen (T. M. FLORENCE).	215
Analyse von Titanschlacken und -erzen (T. AMAKO, K. OHASHI, E. HOKOYAMA und H. IWAMATSU).	215
Polarographische Bestimmung von Titan in tantal- und niobhaltigen Konzentrat und in Erzen (D. K. BANERJEE, C. C. BUDKE und F. D. MILLER; J. J. LINGANE und J. H. KENNEDY)	216
Schnellverfahren zur Bestimmung von Titan in Reintitanschlacke (K. ONO, E. HOKOYAMA und H. IWAMATSU)	216
Verfahren zur röntgenfluoreszenzspektrometrischen Bestimmung von Zirkonium (M. LUCCO BORLERA; I. ADLER und J. AXELROD; I. ADLER und J. M. AXELROD)	216
Polarographische Schnellbestimmung von Eisenspuren in kaustischem Alkali (T. SAITO und I. MURAKI).	217
Bestimmung von Calcium und Magnesium in Soda (T. TAKAGI und H. IMOTO; T. TAKAGI und H. IMOTO).	217
Analyse sehr reinen Siliciumcarbids durch Neutronenaktivierung (L. F. LOWE, H. D. THOMPSON und J. P. CALI).	217
Bestimmung von Kupfer und Blei in Indiumarsenid (V. J. JENNINGS; G. W. C. MILNER und L. J. SLEE)	218
Bestimmung von Fluor in Thoriumfluorid (J. MALINOWSKI)	218

Komplexometrische Aluminiumbestimmung (E. WÄNNINEN und A. RINGBOM; A. ELO jr. und J. R. POLKY)	219
Gaschromatographische Trennung von Titan(IV)-chlorid und Antimon(III)-chlorid mit Hilfe eines eutektischen Gemisches (R. S. JUVET und F. M. WACHI)	219
Simultanbestimmung von Blei und Styphnat (L. R. LEAKE und G. F. REYNOLDS)	220
Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemisch (Z. ZAGÓRSKI)	220
Bestimmung von Hexaäthylblei und Triäthylbleichlorid (J. E. DE VRIES, A. LAUW-ZECHA und A. PELLEGER)	220
Halbmikromethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in festen Brennstoffen (W. RADMACHER und A. HOVERATH). Mit 1 Textabbildung	221
Bestimmung von sehr geringen Mengen Arsen in Erdölen (G. W. POWERS jr., R. L. MARTIN, F. J. PIEHL und J. M. GRIFFIN; D. K. ALBERT und L. GRANATELLI)	222
Bestimmung von Schwefel und Chlor in Erdölprodukten, in Insecticiden und Herbiciden (T. C. YAO und F. W. PORSCHKE)	222
Schnellanalyse von Petroleumkoks (A. L. CONRAD und J. K. EVANS)	223
Bestimmung von monomerem Acrylnitril (G. C. CLAVER und E. M. MURPHY)	223
Colorimetrische Bestimmung von Diäthyl-, Dibutyl- und Dioctylphthalat in Treibmitteln (G. NORWITZ; R. F. GODDU, N. F. LE BLANC und C. M. WRIGHT)	223
Bestimmung des in Polystyrolperlen eingeschlossenen Calciumhydroxyapatits (G. MINO und C. M. JUDSON)	224
Untersuchungen über die quantitative Bestimmung von Dicyclopentadien (H. RITTER und F. GUDE; S. HIGUCHI)	224
Untersuchung von Reaktionsprodukten der katalytischen Oxydation von o-Xylol (H. E. LUMPKIN und D. E. NICHOLSON)	225
Bestimmung von 1-Naphthalinessigsäure neben 1,5-Naphthalindiessigsäure in technischer α -Naphthylessigsäure (L. WIECHEĆ und K. HETNARSKA; A. H. GORDON, A. J. P. MARTIN und R. L. M. SYNGE)	225
Atmosphärische Luft (G. R. FRISTROM, L. BENNETT und W. G. BERL; J. T. HATCHER und L. V. WILCOX; P. PAULIN; B. E. DIXON und P. METSON; B. E. DIXON und P. METSON; L. A. MOCHOV und V. P. DZEDZICEK; L. A. MOCHOV und J. P. SCHINKARENKO)	300
Apparaturen zur Bestimmung von gasförmigen Verunreinigungen in Gasen (G. SÉRIS, Ph. VERNOTTE, A.-M. CLAVÉ und P. KOHLMANN)	301
Analyse von Argon-Helium- und Argon-Neon-Gemischen (L. L. KOTLIK und L. S. LOMONOSOVA)	302
Gaschromatographische Bestimmung von Verunreinigungen in Helium (A. W. MOSEN und G. BUZZELLI)	302
Schnellbestimmung von Isobutylen in Crackgasen durch Reaktion mit 35%iger Schwefelsäure (N. E. VIŠNEVSKIJ und B. V. STOLJAROV)	302
Wasseruntersuchung (V. J. SODD, A. S. GOLDIN und R. J. VELTEN; B. TUCK und E. M. OSBORN; R. J. GUEST; W. T. ELWELL; G. RUSSELL und P. J. HART; J. HASLAM, D. C. M. SQUIRRELL und I. G. BLACKWELL; H. KHALIFA, R. PATZAK und G. DOPPLER; J. HASLAM und D. C. M. SQUIRRELL; M. NEEDLEMAN; E. C. POTTER; J. BANKS; J. BANKS)	302
Photometrische Bestimmung von Sulfiden und Schwefel in Metallen (A. K. BABKO und L. V. MARKOVA)	305
Photometrische Bestimmung von Rhenium in Metallen (Ju. A. BANKOVSKIJ, A. F. IEVINŠ und E. A. LUKŠA)	306
Bestimmung von Bor in Beryllium, Zirkonium, Thorium und Uran (A. R. EBERLE und M. W. LERNER)	306
Bestimmung geringer Mengen Aluminium in metallischem Magnesium (A. F. FIOLETOVA)	307
Bestimmung von Bor in Metallboriden (A. T. PILIPENKO und L. N. KUGAI)	307
Röntgenfluoreszenzspektralanalytische Bestimmung von Silber und Kupfer in ihren binären Legierungen mit Aluminium (H. GOTÔ, S. IKEDA und E. SUDÔ)	308
Bestimmung von Eisen in hochprozentigem Zinn (G. BRADSHAW und J. RANDS)	308

Bestimmung von Hafniumspuren in Zirkonium mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode (H. AMANO)	309
Colorimetrische Bestimmung von Antimon, Eisen und Kupfer in Arsen (L. B. KRISTALEVA)	310
Radiochemische Trennung einer Gruppe von Spaltprodukten (H. AMANO)	310
Eisen, Stahl (S. MEYER und O. G. KOCH; M. FREEGARDE und B. JONES; L. PASZTOR, J. D. BODE und Q. FERNANDO; L. DUCRET; H. AMANO; H. AMANO; W. KOCH, W. JELLINGHAUS und H. ROHDE; K. MATHIEU; J. J. LINGANE und R. KARPLUS; I. M. KOLTHOFF und J. E. WATERS, J. F. W. TERTOOLEN, C. BUIJZE und G. J. VAN KOLMESCHATE)	311
Gravimetrische Bestimmung von Bor in Ferrobor (S. WAKAMATSU)	315
Bestimmung von Chrom in metallischem Nickel (A. K. BABKO und T. E. GETTMAN)	315
Photometrische Bestimmung von Mikrogrammengen an Zinn in Nickel, Wolframtrioxyd und Bronze (A. K. BABKO und T. N. NAZARČUK; T. N. NAZARČUK)	315
Bestimmung von millionstel Teilen Niob in Gesteinen (F. S. GRIMALDI)	316
Abtrennung der Seltenen Erden (J. B. ZIMMERMAN und J. C. INGLES). Mit 1 Textabbildung	317
Spektralanalytische Bestimmung von Bor in Silicaten (M. L. ŠILLING und E. A. POMETUN; A. K. RUSANOV)	318
Bestimmung von Hafnium in dem Mineral Zirkon durch Radioaktivierung (M. FITI und C. MĂNTESCU)	319
Polarographische Bestimmung von Uranspuren in Phosphaten (F. HABASHI; S. FISHER und R. KUNIN; W. E. HARRIS und I. M. KOLTHOFF; F. HECHT, J. KORKISCH, R. PATZAK und A. THIARD; J. KORKISCH, A. THIARD und F. HECHT)	319
Bestimmung von Sesquioxyden und Titandioxyd in Apatitkonzentraten (L. D. NIKITINA)	320
Komplexometrische Bestimmung von Fluor in Kryolith (J. G. SACHAROVA und N. I. ŠIŠKINA)	320
Literatur (G. M. FAIR und J. C. GEYER; W. ROGGENDORF; H. E. FREY)	437
Bodenuntersuchung (C. H. WILLIAMS; C. S. PIPER; J. H. WATKINSON; J. A. THORN und P. SHU; A. DIMITRIU; J. B. D. ROBINSON, M. DE V. ALLEN und P. GACOKA)	438
Quantitative Analyse von Fischer-Tropsch-Katalysatoren durch Röntgenstrahlbeugung (F. H. HERBSTSTEIN, J. SMUTS und J. N. VAN NIEKERK)	439
Pyrohydrolytische Bestimmung von Fluoriden (L. W. GAMBLE, W. E. PRICE und W. N. JONES)	440
Bestimmung von kleinen Mengen Chlorid in konzentrierten Wasserstoffperoxydlösungen (I. GELD und I. STERNMAN; D. M. ZALL, D. FISHER und M. Q. GARNER)	440
Analyse von Chlorsulfonsäure (E. KORINTH)	441
Bestimmung der Natriumkonzentration in Kieselsäuresolen (TH. A. TAULLI)	441
Bestimmung künstlicher radioaktiver Isotope der Seltenen Erden in pflanzlichen Futter- und Nahrungsmitteln (F. SCHEFFER und F. LUDWIG; E. BRODA und T. SCHÖNFELD; G. FRIEDLÄNDER und J. W. KENNEDY)	441
Bestimmung des Dextrose- und Maltosegehaltes von flüssiger Glucose (S. J. PATTERSON und J. L. BUCHAN; S. J. PATTERSON und R. I. SAVAGE)	443
Bestimmung der einzelnen Bestandteile von Chlordioxydlösungen aus dem Kesting-Prozeß (F. ZURSCHMEDE)	443
Bestimmung von Rotenon in Pflanzen (Joint Committee of the Pharmaceutical Society)	443
Qualitativer Test zum Nachweis von Resten Captan und Methoxychlor in Pflanzenextrakten (W. P. MCKINLEY und S. I. GRAHAM; W. P. MCKINLEY und J. H. MAHON; L. C. MITCHELL)	444
Erfassung von strukturellen Einzelheiten in Cellulose (F. G. HURTUBISE und H. KRÄSSIG; R. T. O'CONNOR, E. F. DUPRE und E. R. MCCALL)	445
Bestimmung von Crotonaldehyd und Acetaldehyd nebeneinander in technischem Crotonaldehyd (Z. BELLEN und N. BELLEN; N. SJÖSTRÖM)	445
Anwendungen der Chromatographie in der Analyse der Plaste (E. SCHIRÖDER)	446

Bestimmung von Carboxylgruppen in Polyäthylenterephthalat (M. J. MAURICE und F. HUIZINGA; H. A. POHL)	446
Maßanalytische Bestimmung von Isophthalsäure und anderen Dicarbonsäuren in modifizierten Alkydharzen (G. G. ESPOSITO und M. H. SWANN)	446
Colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung geringer Zinnmengen (A. B. RUSSEL; K. A. KOCHESHKOV)	447
Photometrische Bestimmung von Naphthionsäure in technischer 1,4-Naphthol-sulfonsäure (Ä. S. LEVIN und E. I. BURCEVA)	448
Neue einfache Methode zur Bestimmung von Fettalkoholsulfonaten (E. ULLMANN, K. THOMA und W. DÖRFLINGER)	448
Verwendung von Ionenaustauschern bei der Analyse von Detergentien (R. WICKBOLD; P. VOOGT; P. VOOGT)	448
Gerät zur Bestimmung des Wassergehaltes in Tabak nach der Destillationsmethode (L. HÜBSCHEN)	449
Anwendung der Gaschromatographie in der kosmetischen und Seifen-Industrie (A. H. RUYS und R. TER HEIDE)	450

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Alkaloide (R. J. ABERNETHY, J. VILLAUDY und E. THOMPSON; J.-A. GAUTIER, J. RENAULT und J. RABIAN; S. C. PAN und G. H. WAGMAN; H. WITKOWSKI; H. WITKOWSKI; A. LEWANDOWSKI und H. WITKOWSKI; J. DELGA, C. PALLAGET und J. CARIU; G. B. MARINI-BETTOLO und S. A. COCH-FRUGONI; W. BOTTOMLEY und P. I. MORTIMER; G. THOMAS und P. ROLAND; A. BERGGREN und M. NORDBERG; J. LEVINE und J. E. ROE; L. R. BRADY und V. E. TYLER jr.; H. THIES und F. W. REUTHER; J. OCHYŃSKA und L. KRÓWCZYŃSKI; H. GERTIG; S. WOLF)	152
Mikrochemische Nachweisreaktionen für Alkaloide, Barbiturate, Sulfonamide und andere Substanzen auf Grund charakteristischer Kristallbildung (TH. P. A. VAN DER WEGEN; TH. P. A. VAN DER WEGEN; TH. P. A. VAN DER WEGEN; TH. P. A. VAN DER WEGEN; TH. P. A. VAN DER WEGEN)	158
Reduktometrische Bestimmung von Kupfer in einigen pharmazeutischen Präparaten (A. BERKA und J. ŽÝKA)	225
Mikrobestimmung von Gold in Arzneimitteln (J. DOLEŽAL, M. HÖFER und J. ŽÝKA; J. DOLEŽAL, M. HÖFER und J. ŽÝKA)	226
Radiometrische Bestimmung von Zink in Salben, Pasten, Streupudern usw. (J. TÖLGYESSY, M. ŠARŠUNOVÁ und J. MAJER; J. MAJER; M. ŠARŠUNOVÁ und J. TÖLGYESSY)	227
Bestimmung von Arsenat in Lösungen der Natriumsalze von Monomethyl- und Dimethylarsinsäure (D. MAŁYSZ; Z. MARGASIŃSKI, A. SZYMAŃSKA und L. WASILEWSKA; F. L. HAHN und R. LUCKHAUS; R. MILTON und W. DUFFIELD)	228
Einfache radiometrische Bestimmung von Jodid und Jod in officinellen alkoholischen Jodlösungen und in anderen Jod-Jodidlösungen (M. ŠARŠUNOVÁ, J. MAJER und J. TÖLGYESSY; J. TÖLGYESSY, M. ŠARŠUNOVÁ und J. MAJER)	228
Identifizierung der Lokalanästhetica (H. M. KOEHLER und E. G. FELDMANN)	229
Bestimmung von 2-p-Chlorphenyl-3-methyl-2,3-butandiol (H. A. ROSE)	230
Dünnschichtchromatographie zur Schnellbestimmung von Arzneimitteln im Apothekenlaboratorium (H. LIEBICH; H. LIEBICH)	230
Systematische Papierchromatographie der herzwirksamen Glykoside zum Zwecke ihrer Identifizierung (A. RESPLANDY)	231
Farbreaktion der Herzglykoside mit Hydroxylamin und Eisen(III)-chlorid (D. VINCENT, H. SCHWAL und M.-C. VINCENT)	231
Bestimmung von Capsaicin in Capsicum-Drogen und seinen Zubereitungen (Joint Committee of the Pharmac. Soc.)	232
Bestimmung von Aspirin in Arzneimischungen und galenischen Zubereitungen (N. KREUTZKAMP, I. HÖLSCHER, D. KRENEK und D. MÜLLER)	233
Oxydimetrische Bestimmung von Mandelsäure (A. BERKA)	234
Papierchromatographische Auftrennung der Anthrachinonkomponenten der Faulbaumrinde und deren quantitative Bestimmung in ihren Drogenextrakten (R. PARIS und M. DURAND)	234

	Seite
Analytik des Rheins (L. HÖRHAMMER, H. WAGNER und I. KÖHLER)	235
Mikrochemische Nachweismethoden für Chlorthiazid und Dihydrochlorthiazid (E. DE ZOETEN)	235
Gravimetrische Bestimmung von Diphenylhydantoin in Tabletten (F. BIEDEBACH und G. MANNS)	235
Komplexometrische Bestimmung von Chlorpromazin (L. PRZYBOROWSKI und L. KRÓWCZYŃSKI)	236
Titration von Pyridin, Chinolin, Nicotin, Strychnin und Indol mit Pikrinsäure (E. NEBE)	236
Bestimmung von N,N'-(Bis-methylchinolyl-methylsulfat-6)-harnstoff (V. ŠPINKOVÁ und J. ZÝKA)	236
Verwendung von Isonicotinsäurehydrazid zur Identifizierung und quantitativen spektrophotometrischen Bestimmung gewisser Flavonoide (C. D. HAWKER, H. W. MARGRAF und T. E. WEICHSELBAUM)	237
Gravimetrische und spektrophotometrische Bestimmung von Piperazin in pharmazeutischen Zubereitungen (W. R. MAYNARD jr.)	238
Alkaloide (W. MOHRSCULZ; A. HÄUSSLER; J. W. FAIRBAIRN und P. N. SUWAL jr.; R. MUNTER und M. MACHEBOEUF; A. H. J. GROSS, D. McLAREN und S. G. E. STEVENS; M. LERNER; D. GRÖGER; F. JAMINET)	238
Möglichkeiten der Trennung der Chalkone von den ihnen isomeren Flavanonen (R. NEU)	374
Bestimmung einiger bei der Synthese von 2-Sulfonamido-5-acetylamino-1,3,4-thiadiazol (Z. BELLEN und M. SZELĄGOWSKA)	374
Nachweis und quantitative Bestimmung von Chromonen und verwandten Verbindungen (J. S. KING jr. und N. H. LEAKE)	375
Papierchromatographische Trennungs- und Nachweismethode für Phenazinderivate (L. BIRKOFER und G. LEITHÄUSER-WIETECKI)	376
Schnellbestimmung von Campher (J. BŁASKOWICZ, K. ROCZNIKOWA, ST. WAŃTUCH und M. BUKAŁA; G. BRUS und J. VEBRA)	376
Bestimmung von Isoborneol (J. BŁASKOWICZ, K. ROCZNIKOWA, ST. WAŃTUCH und M. BUKAŁA)	377
Quantitative Bestimmung von Carotinoiden (A. JENSEN und S. L. JENSEN; L. RUTTER)	377
Colorimetrische Bestimmung von Carbazol (G. GILBERT, R. M. STICKEL und H. H. MORGAN jr.)	377
Colorimetrische Bestimmung von Pyridinderivaten durch Bildung von Kondensationsprodukten mit Epoxyden (H. J. ROTH und H. O. SCHRIMPF)	378
Trennung von Nicotinsäurederivaten durch Papierelektrophorese (T. K. SUNDARAM, K. V. RAJAGOPALAN und P. S. SARMA)	378
Alkaloide (J. J. A. M. VAN DE LANGERIJT; R. P. HAYCOCK, P. B. SHETH und W. J. MADER; H. SPRINCE und G. R. ROWLEY; H. BÖHME und H. HÖCKE; F.-E. RAURICH-SAS und A. TARRÉS-TORRAS)	379
Bestimmung von Phenergan (P. SPACU und E. ANTONESCU; P. SPACU, C. GHEORGHIU und E. ANTONESCU)	381
Antibiotica (V. D. KARCEVA und B. P. BRUNS)	381
Gaschromatographie in der Pharmazie (C. B. BAINES und K. A. PROCTOR)	450
Möglichkeiten der Anwendung der Papierchromatographie bei der Prüfung von Arzneimitteln (J. BÜCHI)	450
Gehaltsbestimmung pharmazeutischer Chemikalien mittels nichtwäßriger Titration (PH. KERNY, J.-P. BILLON und F. BIGEARD)	450
Bestimmung von organischen Basen mit Hilfe des Cadmiumkomplexonats (B. BUDĚŠÍNSKÝ und J. KÖRBL)	451
Nachweis von Arsen (M. A. MORETTE und M. F. MALÉZIEUX)	452
Nachweisreaktionen und spektrophotometrische Bestimmung von Lidocain und dessen analytische Unterscheidung von Acetanilid, Procain, Benzocain und Amilein (E. MAGGIORELLI)	452
Möglichkeit der polarographischen Bestimmung von Noradrenalin, Adrenalin und Aludron (E. RAMONIAN, A. GROSS und I. SCHWARTZ)	452

Maßanalytische Bestimmung von Saccharin (P. M. PARIKH und S. P. MUKHERJI)	453
Absorptiometrische Bestimmung von Santonin und Lumisantonin (N. FUJIMURA und M. WATANABE).	453
Bestimmung von Gitoxin neben Digitoxin (J. LEMLI; D. H. E. TATTJE).	453
Nachweis der Aesculus-Saponine und Flavonoide in pharmazeutischen Zubereitungen der Roßkastanie (R. GIESSNER).	454
Spektrophotometrische Bestimmung von Pyrazolonen neben Chinin, Yohimbine, Codein oder Papaverin unter Anwendung von Ionenaustauschern (E. HÄBERLI und E. BÉGUIN; E. HÄBERLI und E. BÉGUIN).	454
Titrimetrische Bestimmung von Nicethamid (B. BAEHLER und J. RABINOWITZ; J. COLE und C. R. PARKS).	455
Gravimetrische, spektrophotometrische und potentiometrische Bestimmungsmethoden von Flaxedil (P. SPACU und E. ANTONESCU; P. SPACU und E. ANTONESCU).	456
Bestimmung von Dextrosulphenidol und Racephenidol (E. W. McCHESNEY, J. M. SHEKOSKY, H. W. ECKERT und R. F. KOSS).	456
Quantitative Bestimmung von Sympathicomimetica (R. POHLOUDEK-FABINI und K. KÖNIG; K. KÖNIG und R. POHLOUDEK-FABINI).	456

4. Analyse von biologischem Material

Erprobtes Spektrofluorimeter für biochemische Analysen (D. W. MOSS)	382
Bestimmung von Mikrogramm-Mengen von Magnesium in festen Substanzen (H. G. McCANN)	383
Trennung von Phosphorsäureestern durch Ionenaustauschchromatographie (H. SCHMITZ und G. WALPURGER)	383
Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Kobalt in Gewebe- oder Leberextrakten mit β -Nitroso- α -naphthol (A. D. RONCHESE und M. MERMOD)	383
Schnelle Bestimmung von Blutalkohol (H. S. MAHAL). Mit 1 Textabbildung	384
Identifizierung von 2-Hydroxystearinsäure im Rückenmark-Phrenosin (V. P. SKIPSKI, S. M. ARFIN und M. M. RAPPORT; N. S. RADIN, J. R. BROWN und F. B. LAVIN; B. WEISS; H. P. KAUFMANN und W. H. NITSCH)	384
Bestimmung von Glutethimid in biologischen Flüssigkeiten (L. R. GOLDBAUM, M. A. WILLIAMS und T. KOPPANYI)	385
Nachweis von 4-Amino-n-butyrylcholin im Schweinegehirn (H. KEWITZ)	385
Bestimmung von Blutharnstoff mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (H. H. BROWN)	385
Bestimmung von D(-)-Milchsäure (C. J. A. VAN DEN HAMER und R. W. ELIAS; A. C. NEISH)	386
Papierchromatographische Trennung von Brenztrauben-, Oxalessig- und α -Ketoglutarinsäure aus Gewebeskulturen (G. A. ABDEL-TAWAB, E. BRODA und G. KELLNER; D. CAVALLINI, N. FRONTALI und G. TOSCHI; D. CAVALLINI und N. FRONTALI; E. KUN und M. GRACIA-HERNANDEZ)	387
Aminosäuren (E. MUTSCHLER und H. ROCHELMEYER; J. SCHORMÜLLER und E. HOFMEISTER; J. SCHORMÜLLER, H.-D. BELITZ und G. ADLER; J. SCHORMÜLLER und G. ADLER; R. RIEMSCHEIDER und K. PREUSS; F. LUNDQUIST; C. E. DENT; H. MEYER; G. KRAMPITZ, R. MÜLLER und M. VOLLMERS; R. MUNIER; D. COPPINI, C. A. BENASSI und M. MONTORSI; M. FLAVIN und C. SLAUGHTER)	388
Papierchromatographie und Papierelektrophorese von Aminosäuren und Peptiden biologischen Ursprungs (G. BISERTE, P. BOULANGER und P. PAYSANT)	392
Wirkung von ACTH-Injektionen an der Abnahme des Ascorbinsäuregehaltes der Nebennieren (S. RAMASWAMY, H. K. BISWAS und H. K. BANERJEE)	392
Papierelektrophorese der Proteine in der Schweinemilch (R. FERRANDO, C. J. VAN OSS und J. FROGET; K. E. SCHULTE und F. MÜLLER)	392
Einfluß der Trägersubstanz auf die Fraktionierung von Proteinen durch Zonenelektrophorese (E. E. MILLER und P. BERNFELD)	393
Kontinuierliche Elektrophorese zur Gewinnung von Albuminen und Globulinen (D. R. DAVIS und R. E. BUDD)	393

Immunoelktrophorese (G. SCHWICK; P. GRABAR und C. A. WILLIAMS; H. E. SCHULTZE; H. E. SCHULTZE und G. SCHWICK; B. BLANC; L. Å. HANSON; L. Å. HANSON)	393
Hochspannungselektrophorese in der Klinik (H. FISCHER und F. WOSEGIEN; H. MICHL; Th. WIELAND und G. PFLEIDERER; K. RÖWE, E. FERBER und H. FISCHER; K. DOSE)	394
Titration des Eiweißkörpers Paramyosin (W. H. JOHNSON und J. S. KAHN)	395
Spektrophotometrische Bestimmung der prozentualen Sauerstoffsättigung und des Sauerstoffgehaltes von Blut mit kernhaltigen Erythrocyten (J. CARLIER; J. CARLIER; J. CARLIER; D. D. VAN SLYKE und J. M. NEILL)	395
Kontrastfärbung und Bestimmung von Mucopolysacchariden auf Filtrierpapier mit kolloidalem Eisen (A. KAHÁN; L. FEENEY und W. K. MCEWEN)	395
Papierelektrophorese von Serum-Lipoproteiden (E. L. KANABROCKI, E. KAPLAN, D. S. KINNORY, A. A. IMPERATO, J. E. BERRY und L. A. BAKER; H. J. McDONALD und E. W. BERMES jr.)	396
Bestimmung von Glycerin in Blut-Glycerinmischungen (C. A. CRUTCHFIELD jr. und H. A. SLOVITER)	396
Bestimmung von Thyroxin im Blut durch doppelte Isotopenverdünnungsanalyse (J. K. WHITEHEAD und D. BEALE; J. K. WHITEHEAD; I. E. BUSH)	397
Überblick über Mikromethoden für Trennung und chemischen Nachweis der Lipidgruppen (E. VAN HANDEL)	398
Spektrophotometrische Untersuchungen über die Zimmermann-Reaktion (H. S. FRIEDMAN und T. A. O'BRYAN; N. H. CALLOW, R. K. CALLOW und C. W. EMMENS; A. F. HOLTHORFF und F. C. KOCH)	457
Volumetrische Bestimmung von Natrium im Serum (P. OESPER und C. J. PAUERSTEIN; W. REEVE und I. CHRISTOFFEL; W. REEVE)	457
Colorimetrische Kaliumbestimmung im Serum (E. LINDPAINTNER)	458
Spektrophotometrische Bestimmung des Serulkupfers mit Oxalylidhydrazid (E. W. RICE und B. S. GROGAN)	458
Bestimmung des Magnesiums in biologischem Material (T. COSENZA)	459
Fluorimetrische Bestimmung von Magnesium in Serum und Harn (D. SCHACHTER)	459
Bestimmung von Calcium und Kalium in Serum durch Röntgenstrahlenspektroskopie (S. NATELSON, M. R. RICHELSON, B. SHEID und S. L. BENDER)	459
Mikrobestimmung von Calcium und Magnesium in biologischem Material (G. HUNTER; G. HUNTER)	459
Bestimmung von Zink in der Leber und in Futtermitteln (W. T. BINNERTS)	460
Bestimmung und Identifizierung von Cyanid in biologischem Material (S. L. TOMPSETT; A. N. ALDRIDGE)	460
Mikrobestimmung von Aminostickstoff als Kupferkomplex in Plasma und Urin (M. KKKI)	461
Bestimmung von Harnstoffstickstoff im Blut (H. J. RICHTER und Y. S. LAPOINTE; L. T. SKEGGS; W. H. MARSH, B. FINGERHUT und E. KIRSCH)	462
Spektrophotometrische Bestimmung der Sauerstoffsättigung des Blutes (G. W. JOHNSTON, F. HOLTKAMP und J. R. EVE; E. GRODY und D. L. DRABKIN)	462
Potentiometrische Chloridbestimmung in eiweißhaltigen Lösungen (M. v. BUBNOFF und G. RIECKER)	463
Bestimmung des Serumeisens (J. FISCHL)	463
Untersuchung von Harnproben (H. K. BERRY)	463
Fluorimetrische Bestimmung der Aminochrome im menschlichen Plasma (A. N. PAYZA und M. MAHON; A. N. PAYZA und M. E. MAHON)	464
Komplexometrische Bestimmung von Eiweiß (A. HOLASEK und M. DUGANDZIC)	

5. Toxikologische Analyse

Alkaloide (D. WALDI; Ch. DORTER, J. DAUPHIN, J.-C. REDON und J.-A. BERGER; Ch. BUFF, J. ORANTES und P. L. KIRK; A. KARLER, C. L. BROWN und P. L. KIRK; L. R. GOLDBAUM und L. KAZYAK)	398
Identifizierung von Arzneimitteln und toxischen Verbindungen mit Hilfe der UV-Spektrophotometrie (L. A. WILLIAMS)	400

Aus dem Chemischen Untersuchungsamt für das Saarland, Saarbrücken

Beiträge zur Fluorimetrie

IV. Die fluorimetrische Bestimmung des Glycerins nach Überführung in Chinolin unter Verwendung von kurzwelligem UV-Licht (313 nm)

Von

J. EISENBRAND und M. RAISCH*

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. Mai 1960)

Die Bestimmung des Glycerins in Lebensmitteln und besonders in Wein bekommt zunehmende Bedeutung. Für die Fluorimetrie interessiert besonders die Überführung des Glycerins nach der Skraupschen

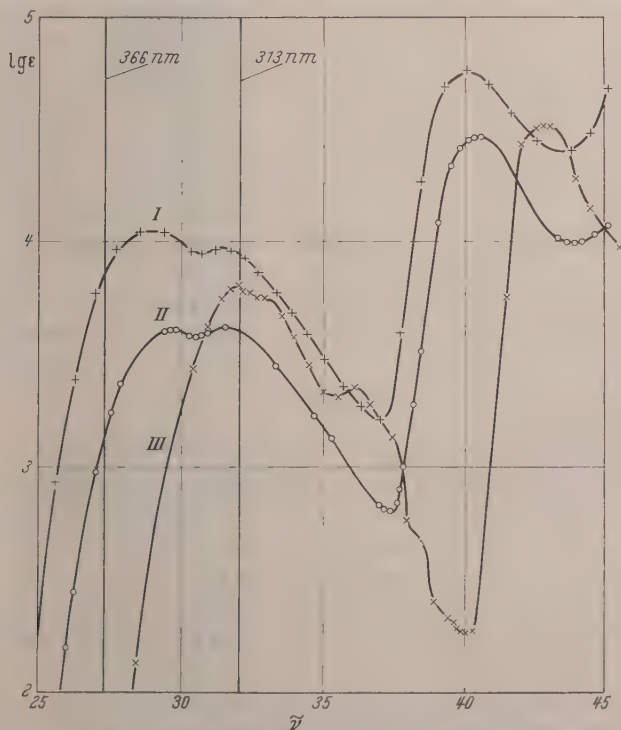


Abb. 1. Absorptionsspektren. I Chinin; II 6-Methoxychinolin; III Chinolin in 0,01 n Schwefelsäure

* Auszug aus der Dissertation von MAX RAISCH, Karlsruhe 1961; III. Mitt.: EISENBRAND, J., u. H. MEYER: diese Z. **174**, 414 (1960).

Synthese in Chinolin. Dieses synthetische Verfahren wurde bereits von REICHARD u. GSPAHN⁴ sowie von GROHMANN u. MÜHLBERGER² zu gravimetrischen Bestimmungen des Glycerins benützt. Schon bei der gravimetrischen Methode weisen die genannten Autoren auf die hohe Spezifität der Methode hin. Für die fluorimetrische Methode (Apparatur. vgl.¹) dient zunächst als Grundlage die Kenntnis des Absorptionsspektrums des Chinolins in schwefelsaurer Lösung. Dieses zeigt Abb. 1, III.

Vergleichsweise ist dazu das Absorptionsspektrum des Chinins (I) und das des 6-Methoxychinolins (II) mit eingezeichnet. Das Maximum der

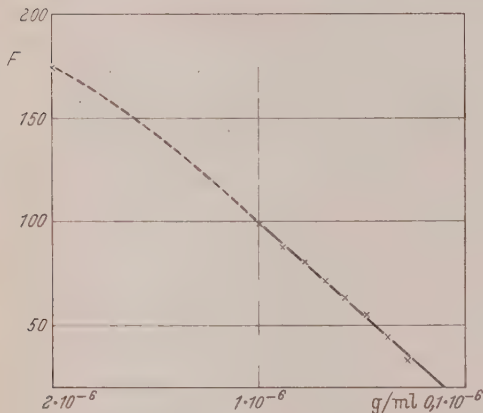


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz. Chinolin in 0,1n Schwefelsäure. Zur Isolierung der Fluoreszenz wurde ein Sperrfilter WG 1 (2 mm) (Schott & Gen., Mainz) verwendet

Lichtabsorption des Chinolins liegt etwa bei 313 nm, während das des Chinins und des 6-Methoxychinolins in schwefelsaurer Lösung in der Nähe von 366 nm liegt. Hieraus ist zu entnehmen, daß eine Bestimmung des Chinolins nur mit dem kürzerwelligeren Licht der Linie 313 nm vorteilhaft durchgeführt werden kann, im Gegensatz zu einer Bestimmung des Chinins, welche mit der Linie 366 nm gut bestimmt werden kann. Die Fluoreszenz des Chinolins in schwefelsaurer Lösung hat ein Maximum bei etwa 420 nm und ist blau. Die Eichkurve

der Fluoreszenzintensität F in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration zeigt Abb. 2.

Man ersieht aus ihr, daß noch Mengen von $0,1 \cdot 10^{-6}$ g/ml, d. h. von $0,1 \mu\text{g/ml}$ bestimmbar sind. Als besonders günstig erweist sich das Gebiet zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ g/ml und $0,1 \cdot 10^{-6}$ g/ml, d. h. von $1 - 0,1 \mu\text{g/ml}$. Bei höheren Werten weicht die Eichkurve etwas von der Geradlinigkeit ab, wie sich auch leicht mit Hilfe der Lichtabsorption (Abb. 1) errechnen läßt. Die Lichtabsorption für $2 \cdot 10^{-6}$ g/ml ist $E = 0,22$ bei einer durchstrahlten Schichtdicke von $d = 2,3$ cm. Das schließlich ausgearbeitete Verfahren ist folgendes:

Die Analysenprobe wird passend so mit Wasser verdünnt, daß sie Glycerinmengen von höchstens 1 mg und mindestens $0,5 \text{ mg/ml}$ enthält. Dann werden nacheinander 1 ml dieser verdünnten Lösung, 1,1 ml konz. Schwefelsäure und 0,250 g eines Reaktionsgemisches (bestehend aus 20,0 g Anilinsulfat und 5,0 g Natrium-m-nitrobenzolsulfonat) in ein Reagensglas mit eingeschliffenem Steigrohr gegeben. Man

schüttelt etwas, so daß sich die festen Stoffe möglichst lösen. Nun werden die Reagensgläser mit Hilfe eines Einsatzes, der 24 Reagensgläser aufnimmt, in ein Ölbad gesetzt. Man erhitzt bei dauerndem Rühren 30 min auf 150–160° C, kühlt und spült die Reaktionsgemische quantitativ mit etwa 25 ml gesätt. Natriumsulfatlösung in je einen Destillierkolben der Stickstoffbestimmungsapparatur nach PARNAS-WAGNER. Nach vorsichtiger Zugabe von 10 ml einer 70%igen Kalilauge destilliert man mit Wasserdampf in einen 100 ml-Meßkolben, der 10 ml 1 n Schwefelsäure enthält. Es werden genau 100 ml bis zur Marke destilliert. Anschließend wird das Destillat nach kräftigem Umschütteln mit 0,1 n Schwefelsäure so lange verdünnt, bis die Fluoreszenzintensität in den Bereich der Eichkurve fällt. 100 g Chinolin entsprechen bekanntlich stöchiometrisch 71,3 g Glycerin. Der Faktor, der die Ausbeute von 89% bei der Chinolinsynthese berücksichtigt, beträgt 1,12. Zieht man beide Faktoren zur Ermittlung des Glyceringehaltes aus Chinolin zusammen, so erhält man den Endfaktor 0,798, mit welchem der erhaltene Chinolinwert zwecks Umrechnung auf Glycerin multipliziert werden muß. Ferner ist die Verdünnung zu berücksichtigen; sie betrug 1:10000 bei den Weinen 1–8 und 1:100000 bei den Weinen 9 bis 11 (Tabelle). Hieraus ergeben sich die in der letzten Spalte der Tabelle angegebenen Glycerinwerte.

Tabelle. Fluorimetrische Glycerinbestimmung

	Wein	F Mittel	Chinolin mg/l	Glycerin g/l
1	Bordeaux, weiß	78,0	0,755	6,02
2	Mosel, Saar, Ruwer, weiß	76,7	0,735	5,86
3	Mosel, weiß	82,0	0,800	6,38
4	Franz. Weißwein	89,5	0,880	7,02
5	Els. Riesling, weiß	95,0	0,945	7,54
6	Els. Weißwein	98,0	0,980	7,82
7	Montbazillac, weiß	96,0	0,960	7,66
8	Beaujolais	100,0	1,000	7,98
9	Oran, rot	13,7	0,105	8,37
10	Tarragona	14,5	0,120	9,57
11	Mascara, rot	15,0	0,125	9,97

Die Werte von Glycerin, die auf diese Weise bestimmt wurden, stimmten mit einer mittleren Abweichung von $\pm 0,4$ g Glycerin/Liter mit den Glycerinwerten überein, wie sie mit der Perjodatmethode nach REBELEIN³ erhalten wurden, wobei das Glycerin nach Überführung in Formaldehyd colorimetrisch bestimmt wird.

Zusammenfassung

Es wird eine neue fluorimetrische Methode zur Bestimmung des Glycerins beschrieben, welche darauf beruht, daß das mit Hilfe der Skraupschen Synthese in Chinolin übergeführte Glycerin im Ultraviolett unter Einstrahlung von 313 nm zur Fluoreszenz erregt und diese Fluoreszenz im Spepho PMQ II* gemessen wird. Die Methode gestattet, 0,1 µg

* Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung eines Spektralphotometers PMQ II der Firma Zeiss.

Glycerin zu erfassen. Ihre Anwendung in der Weinanalyse ergibt befriedigende Übereinstimmung mit der Perjodatmethode.

Literatur

¹ EISENBRAND, J., u. H. MEYER: diese Z. **174**, 414 (1960). — ² GROHMANN, H., u. F. H. MÜHLBERGER: Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. **103**, 177 (1956); vgl. diese Z. **154**, 307 (1957). — ³ REBELEIN, H.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 296, (1957) — ⁴ REICHARD, O., u. H. GSPAHN: diese Z. **141**, 252 (1954).

Prof. Dr. J. EISENBRAND,
Saarbrücken 3, Chemisches Untersuchungsamt für das Saarland

Department of Chemistry, University College of Science, Calcutta (India)

Diallyldithiocarbamidohydrazine (Dalzin) as an Analytical Reagent

Part III*

Determination of Mercury and its Separation from other Metals

By
N. K. DUTT and K. P. SEN SARMA

(Received June 13, 1960)

In Parts I and II of this series^{1,2}, the determinations and separations of copper, nickel, zinc and lead in binary mixtures and from iron and uranium have been described. Determination of mercury and its separation from zinc, nickel, lead, copper, cadmium, and bismuth form the subject matter of the present communication.

There are not many good methods for the determination of mercury gravimetrically. The mercury sulphide method as modified by VOLHARD⁴ is cumbersome whereas the original method is not always applicable because most solutions to be analysed contain strong nitric acid and the precipitated mercuric sulphide is always contaminated with free sulphur. Mercury has been determined gravimetrically by MAHR³ by precipitation with Reinecke's salt reagent in 0.1 N HCl medium. The mercury compound can be directly weighed in a Gooch crucible. The mercury compound of the present reagent, mercury dalzinate, has been found to possess the composition $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2)$. It is precipitated quantitatively at pH 3 to 3.5 and can be weighed directly in a weighed Gooch crucible (Hg —46.77%). This serves as a very good method for the determination of mercury.

* Part. II: DUTT, N. K., and K. P. SEN SARMA: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 102 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 353 (1957).

Experimental

Determination of Mercury

A measured volume of the mercury solution was taken in a beaker. Three drops of methyl orange added and the p_H of the solution adjusted to 3—3.5 by few small drops of acid or alkali as required. Mercury was then precipitated with a solution of the sodium salt of the reagent prepared by the neutralisation of the reagent with requisite quantity of sodium carbonate. It was then allowed to settle for 1 hour, filtered in weighed Gooch crucible, washed with cold water, then with absolute alcohol and finally with pure dry ether and dried in a vacuum desiccator and weighed. Results are given in Table 1.

Table 1

No.	Wt. of mercury compound g	Hg found g	Hg taken g	No.	Wt. of mercury compound g	Hg found g	Hg taken g
1	0.0513	0.02400	0.02402	5	0.1198	0.0560	0.0560
2	0.0686	0.0321	0.03205	6	0.1371	0.0641	0.0641
3	0.0853	0.0399	0.04001	7	0.1537	0.0719	0.0721
4	0.1026	0.0488	0.04804	8	0.2060	0.09641	0.09608

Separation of Binary Mixtures

Hg-Zn, Hg-Ni and Hg-Pb Separations. Measured volumes of the two solutions as desired were taken in a beaker. Firstly mercury was precipitated from the mixture by the above mentioned method and the other metal was estimated in the filtrate as usual (vide Part I of this series). Results are shown in Tables 2—4.

Table 2. *Hg-Zn Separation*

No.	Wt. of Hg compound g	Wt. of Zn compound g	Hg taken g	Hg found g	Zn taken g	Zn found g
1	0.0714	0.0874	0.08006	0.08016	0.04175	0.04172
2	0.1366	0.1119	0.06405	0.06388	0.02505	0.02491
3	0.1032	0.1870	0.04804	0.04826	0.04175	0.04168
4	0.1195	0.2257	0.05602	0.05588	0.05011	0.05024
5	0.1540	0.1324	0.07211	0.07201	0.02935	0.02947
6	0.2059	0.0939	0.09608	0.09632	0.02088	0.02090

Table 3. *Hg-Ni Separation*

No.	Wt. of Hg compound g	Wt. of Ni compound g	Hg taken g	Hg found g	Ni taken g	Ni found g
1	0.0716	0.0919	0.08006	0.08026	0.03776	0.03840
2	0.1712	0.1156	0.08006	0.08008	0.02266	0.02289
3	0.6858	0.4555	0.04003	0.04013	0.09063	0.09031
4	0.1206	0.3044	0.05602	0.05641	0.06042	0.06041
5	0.0688	0.2667	0.03205	0.03218	0.05287	0.05288
6	0.0515	0.0231	0.24020	0.02409	0.04532	0.04580

Table 4. *Hg-Pb-Separation*

No.	Wt. of Hg compound g	Wt. of Pb compound g	Hg taken g	Hg found g	Pb taken g	Pb found g
1	0.1711	0.1583	0.08006	0.08024	0.07612	0.07532
2	0.1690	0.0755	0.08006	0.07982	0.03806	0.03761
3	0.1700	0.1916	0.08006	0.08006	0.09174	0.09064
4	0.1349	0.1599	0.06405	0.06368	0.07612	0.07608
5	0.1531	0.1354	0.07205	0.07205	0.06490	0.06443
6	0.1031	0.05293	0.04804	0.04836	0.02537	0.02518

Hg-Cd and Hg-Bi Separations. Cadmium and bismuth are only incompletely precipitated from their solutions with Dalzin over a wide range of p_H . Hence mercury cannot be precipitated with this reagent in presence of these ions directly; however, this can be done if the precipitation is carried out in presence of EDTA which keeps cadmium and bismuth in solution.

Measured volumes of Hg^{2+} and other ions in the form of their nitrates were taken and treated with 2 g of solid ammonium nitrate and the solution neutralised till the appearance of slight opalescence by the addition of dilute ammonia. The solution was then treated with 20 ml of 0.1 M solution of disodium salt of EDTA and the whole solution diluted to 200 ml. An alcoholic solution of the reagent was now added with constant stirring and the precipitate formed was allowed to settle for about an hour. The rest as above. (See Table 5.)

Table 5

No.	Ratio of Hg:Cd	Ratio of Hg:Bi	Wt. of Hg compound g	Hg taken g	Hg found g
1	2 :1		0.1372	0.06405	0.06418
2	1 :1		0.0862	0.04003	0.04032
3	2.5:1		0.1722	0.08006	0.08031
4	1.5:1		0.0862	0.04003	0.04032
5		5:1	0.1368	0.064505	0.06416
6		5:2	0.1367	0.064505	0.06416
7		5:4	0.1373	0.064505	0.06418
8		1:1	0.1375	0.064505	0.06419

Hg-Cu Separation. Although copper and mercury are both precipitated from their solutions by this reagent at about the same p_H range (vide infra), the former can be precipitated in presence of copper by keeping the latter in solution with EDTA as described above for Hg-Cd separation. 0.01 M solution of disodium salt of EDTA is used. Table 6 is showing the results of some determinations.

Table 6

No.	Ratio of Hg:Cu	Wt. of Hg compound g	Hg taken g	Hg found g
1	1:8	0.0861	0.04003	0.04031
2	1:3	0.1715	0.08006	0.08027
3	1:2.5	0.1375	0.06405	0.06419
4	1:2	0.1720	0.08006	0.08029
5	1:1	0.1376	0.06405	0.06420

Summary

It has been observed that mercury can be quantitatively precipitated by Diallyldithiocarbamidohydrazine (Dalzin) at a p_H of 3–3.5. It has been separated from nickel, zinc, lead, copper, cadmium and bismuth. The latter three have been kept in solution with the help of EDTA.

References

¹ DUTT, N. K., and K. P. SEN SARMA: *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **15**, 21 (1956); cf. *Z. analyt. Chem.* **155**, 352 (1957). — ² DUTT, N. K., and K. P. SEN SARMA: *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **15**, 102 (1956); cf. *Z. analyt. Chem.* **155**, 353 (1957). — ³ MAHR, C.: *Z. analyt. Chem.* **104**, 241 (1936). — ⁴ VOLHARD, J., see F. P. TREADWELL: *Lehrb. d. analyt. Chem.* 11. Aufl., II. Bd., S. 138. F. Deuticke, Wien 1946.

N. K. DUTT,

Department of Chemistry, University College of Science, Calcutta - 9 (India)

Department of Chemistry University College of Science Calcutta (India)

Diallyldithiocarbamidohydrazine (Dalzin) as an Analytical Reagent

Part IV*

Determination of Silver and its Separation from other Metals

By

N. K. DUTT and K. P. SEN SARMA

(Received June 13, 1960)

In previous communications¹⁻³ analytical uses of Dalzin for the determinations and separations of various metals in solution have been described. Effects of foreign ions and their influences on separations have been discussed. Determination of silver and its separation from zinc, nickel, cadmium and bismuth is described in the present communication.

* Part III: DUTT, N. K., and K. P. SEN SARMA: *Z. analyt. Chem.* **177**, 4 (1960).

The gravimetric determination of silver as silver halides is well-known. Determination of silver as Ag_2S , AgCN , AgSCN and Ag_2CrO_4 are also satisfactory. Several other methods have also been proposed from time to time, but these are less important and seldom used. Dalzin makes a good reagent for the gravimetric determination of silver—quite comparable and in many respects superior to other methods. The silver compound has the composition $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}_2\text{Ag}$ and can be directly weighed in a Gooch crucible ($\text{Ag} - 31.98\%$). It is precipitated at a pH 4.7–5.0.

Experimental

E. Merck pro analysis chemicals were used.

Determination of silver. Measured volume of silver nitrate solution was taken in a beaker, neutralised with a dilute solution of sodium carbonate. Any precipitate that might have formed was cleared by the addition of dilute solution of citric acid using a slight excess. The whole solution was diluted to 200 ml, few drops of WESSLOW's indicator added and then an alcoholic solution of the reagent with constant stirring followed by dilute solution of sodium carbonate till the colour of the solution was grey and the precipitate formed coagulated. The precipitate was allowed to settle for an hour, filtered in a weighed Gooch crucible, washed first by

decantation, then on the crucible with cold water and finally with cold methyl alcohol to remove excess reagent. The crucible was then dried at 75°C to a constant weight and weighed. The compound appears to decompose at higher temperatures. Results of some determinations are shown in Table 1.

Separation of Binary Mixtures.
Ag-Zn and Ag-Ni Separations. Measured volumes of the two solutions as desired were taken in a beaker. At

first, silver was precipitated from the mixture by the method described above and the other constituent was estimated in the filtrate as usual after proper adjustment of pH (vide Part I of this series¹. For results of determinations see Tables 2 and 3).

Table 1

No.	Wt. of Ag compound	Silver taken	Silver found
1	0.0838	0.02676	0.02681
2	0.1508	0.04816	0.04824
3	0.1669	0.05351	0.05339
4	0.1174	0.03746	0.03756
5	0.2013	0.06421	0.06436
6	0.1003	0.03211	0.03209

Table 2. Ag-Zn Separation

No.	Wt. of Ag compound g	Wt. of Zn compound g	Ag taken g	Ag found g	Zn taken g	Zn found g
1	0.2013	0.1874	0.06421	0.06436	0.04175	0.04172
2	0.1668	0.1119	0.05351	0.05336	0.02505	0.02491
3	0.1335	0.0939	0.04281	0.04271	0.02088	0.02091
4	0.1005	0.1870	0.03211	0.03209	0.04175	0.04168
5	0.1168	0.1693	0.03746	0.03738	0.03758	0.03769
6	0.1342	0.2257	0.04281	0.04293	0.05011	0.05024

Table 3. *Ag-Ni Separation*

No.	Wt. of Ag compound g	Wt. of Ni compound g	Ag taken g	Ag found g	Ni taken g	Ni found g
1	0.0668	0.1145	0.02140	0.02137	0.02266	0.02271
2	0.1003	0.1525	0.03211	0.03209	0.03021	0.03022
3	0.1335	0.1900	0.04281	0.04271	0.03776	0.03768
4	0.1672	0.3050	0.05351	0.05351	0.06042	0.06048
5	0.2004	0.2298	0.06421	0.06409	0.04532	0.04556
6	0.0834	0.4196	0.02675	0.02668	0.08308	0.08320

Determination of Silver in Presence of Cd and Bi. The precipitation of silver was carried out in presence of EDTA as in case of separation of mercury from these elements as described in Part III of this series³ (See Table 4).

Table 4

No.	Ratio of Ag:Cd	Ratio of Ag:Bi	Wt. of Ag compound g	Ag taken g	Ag found g
1	1:1		0.2008	0.06421	0.06480
2	1:2		0.1676	0.05351	0.05369
3	1:2.5		0.1842	0.05886	0.05893
4	1:3		0.1502	0.04816	0.04806
5		1:1	0.1178	0.03746	0.03768
6		2:1	0.1842	0.05886	0.05893
7		3:1	0.1675	0.05351	0.05357
8		4:1	0.1004	0.03211	0.03212

Silver can as well be determined in presence of metals which are not precipitated by this reagent; their presences do not interfere.

Summary

Silver can be quantitatively precipitated by Diallyldithiocarbamidohydrazine (Dalzin) at a p_H of 4.7–5.0. Also the separation from zinc or nickel can be achieved at this p_H , Zn or Ni being determined after proper adjustment of the p_H in the filtrate. Precipitation in presence of Cd and Bi can be performed by use of EDTA keeping these elements in solution.

References

- ¹ DUTT, N. K., and K. P. SEN SARMA: *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **15**, 21 (1956); cf. *Z. analyt. Chem.* **155**, 352 (1957). — ² DUTT, N. K., and K. P. SEN SARMA: *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **15**, 102 (1956); cf. *Z. analyt. Chem.* **155**, 353 (1957). — ³ DUTT, N. K., and K. P. SEN SARMA: *Z. analyt. Chem.* **177**, 4 (1960).

N. K. DUTT,

Department of Chemistry, University College of Science, Calcutta-9 (Indien)

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster/Westf.

Über den Einfluß der Lösungsmittel auf die Zusammensetzung extrahierter anorganischer Verbindungen

Von

H. SPECKER, E. JACKWERTH und G. HÖVERMANN

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 15. Juni 1960)

In einer früheren Mitteilung³ berichteten wir über Verfahren zur Analyse extrahierter anorganischer Verbindungen. Die Anwendung der Methode der kontinuierlichen Variation nach OSTROMISLENSKY-JOB auf zweiphasige Systeme und das Verfahren der konduktometrischen Extraktionstitration führten zu übereinstimmenden Ergebnissen. Beide Methoden ergeben auch dann eindeutige Ergebnisse, wenn in Abhängigkeit von der Kationen- oder Anionenkonzentration der wäßrigen Phase mit organischen Lösungsmitteln mehrere anorganische Verbindungen extrahiert werden. Das wurde früher am Beispiel der Extraktion von Quecksilber(II)-jodid³ gezeigt, wobei in Abhängigkeit von der Jodidkonzentration der wäßrigen Phase zwei scharf getrennte Extraktionsmechanismen vorliegen. Nicht so eindeutig sind die nach den oben erwähnten Verfahren gewonnenen Ergebnisse, wenn bei fast gleichen Konzentrationsparametern in der wäßrigen Phase mehrere Verbindungen extrahiert werden. Man wird dann nur Aussagen über eine mehr oder minder bevorzugt extrahierte Verbindung machen können. In einigen Fällen ist die Zusammensetzung der extrahierten anorganischen Verbindung auch vom Lösungsmittel abhängig, wie wir bereits früher bei der Extraktion von Kobaltrhodanid, Wismutjodid und Cadmiumjodid² beobachten konnten; auf dieser Abhängigkeit beruhen zum Teil die unterschiedlichen Ergebnisse einzelner Autoren. Im folgenden wird über einige quantitative neue Untersuchungen mit verschiedenen Lösungsmitteln bei gleicher Zusammensetzung der wäßrigen Phase berichtet.

Beispiele

Eisen(III)-rhodanid wird mit Tributylphosphat oder Cyclohexanon unabhängig von der Konzentration des Rhodanidions der wäßrigen Phase als $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ extrahiert; wir konnten in diesen beiden Lösungsmitteln nur diese Verbindung mit Sicherheit nach mehreren Verfahren nach-

weisen (Abb. 1). Im Gegensatz dazu fand R. BOCK¹ bei der Extraktion von Eisen(III)-rhodanid mit Diäthyläther unter analytisch schwierigen Bedingungen (Blindwertkorrektur) die extrahierte Verbindung

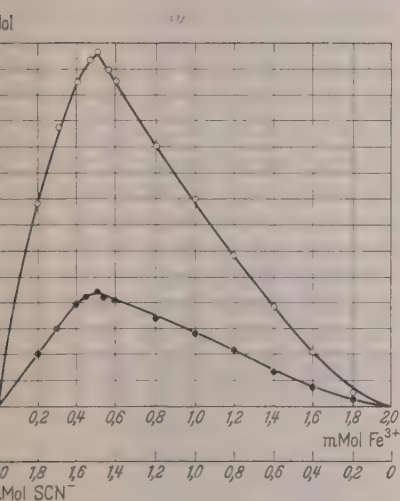


Abb. 1. Extraktion von Eisen(III)-rhodanid mit Cyclohexanon. ●—●—● Eisen, ○—○—○ Rhodanid in der org. Phase

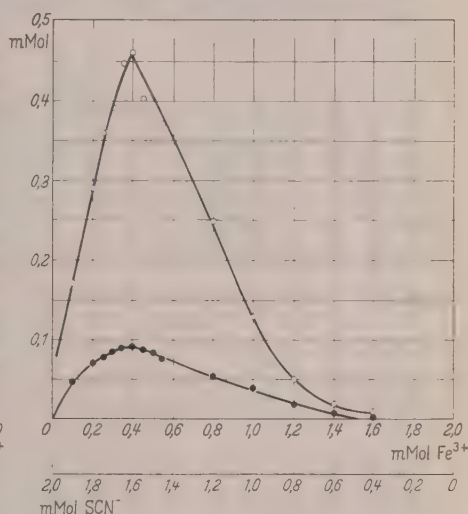


Abb. 2. Extraktion von Eisen(III)-rhodanid mit Diäthyläther. ●—●—● Eisen, ○—○—○ Rhodanid in der org. Phase

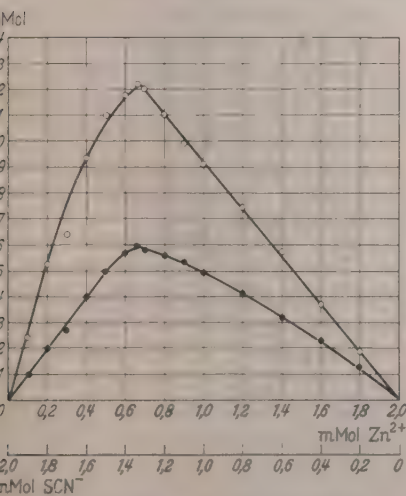


Abb. 3. Extraktion von Zinkrhodanid mit Tributylphosphat. ●—●—● Zink, ○—○—○ Rhodanid in der org. Phase

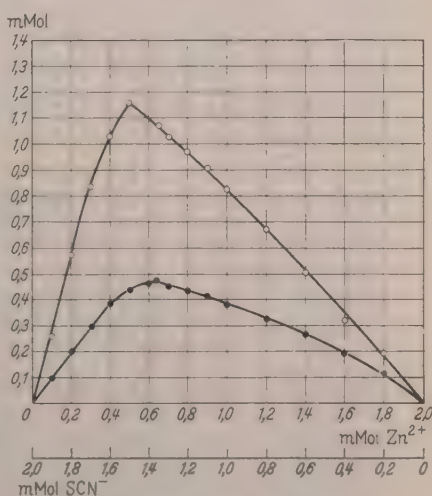


Abb. 4. Extraktion von Zinkrhodanid mit Cyclohexanon. ●—●—● Zink, ○—○—○ Rhodanid in der org. Phase

$\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$. Unsere Untersuchungen mit demselben System unter den Konzentrationsbedingungen der kontinuierlichen Variation bestätigen in vollem Umfang das von R. Bock angegebene mit Äther extrahierte Tetrarhodanatoferat (Abb. 2). Das Maximum der Variationsreihe liegt

eindeutig beim Molverhältnis $\text{Fe}:\text{SCN} = 1:4$. Ebenso wie Äther verhält sich auch Amylalkohol. Dieselbe Abhängigkeit der Zusammensetzung der extrahierten anorganischen Verbindung vom organischen Lösungsmittel ergeben die Versuchsreihen bei der Extraktion von Zinkrhodanid. Mit Tributylphosphat spricht das Maximum der Variationsreihe eindeutig für die extrahierte Verbindung $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ (Abb. 3), mit Cyclohexanon dagegen wird in Abhängigkeit von der Rhodanidkonzentration entweder $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ oder $\text{Zn}(\text{SCN})_3^-$ extrahiert (Abb. 4). Die Maxima der Kationen- und Anionenkonzentration fallen auf der Abszisse nicht zusammen. Damit ist, wie früher bei der Extraktion von Quecksilber(II)-jodid³ ausführ-

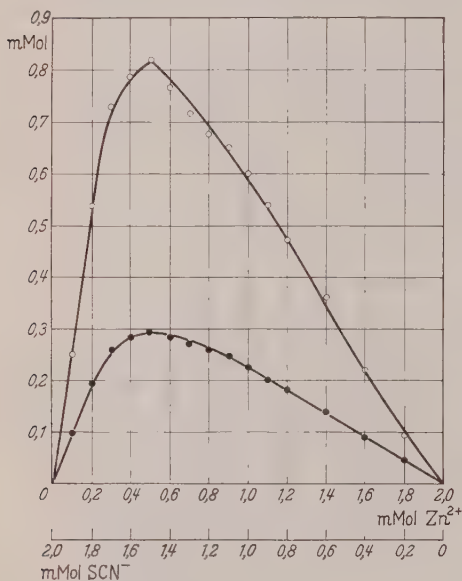


Abb. 5. Extraktion von Zinkrhodanid mit 1,2-Propylenglykolcarbonat. ●—●—● Zink, ○—○—○ Rhodanid in der org. Phase

lich beschrieben wurde, das Vorliegen von zwei Extraktionsmechanismen mit Cyclohexanon bewiesen. Mit 1,2-Propylenglykolcarbonat (Abb. 5)

Tabelle. Zusammensetzung von Halogeniden und Halogenometallaten in der organischen Phase bei der Extraktion mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln unter den Bedingungen der kontinuierlichen Variation

Lösungsmittel	wäßrige Phase			
	$\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$	$\text{Zn}^{2+}/\text{SCN}^-$	$\text{Bi}^{3+}/\text{J}^-$	$\text{Cd}^{2+}/\text{J}^-$
Tributylphosphat	$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	$\text{Zn}(\text{SCN})_2$	BiJ_3	CdJ_2 CdJ_3^-
Cyclohexanon	$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	$\text{Zn}(\text{SCN})_2$ $\text{Zn}(\text{SCN})_3^-$	BiJ_3 BiJ_4^-	CdJ_3^-
Diäthyläther	$\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$	$\text{Zn}(\text{SCN})_3^-$	BiJ_4^-	
1,2-Propylenglykolcarbonat	$\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$	$\text{Zn}(\text{SCN})_3^-$	BiJ_4^-	
Amylalkohol	$\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$			

und mit Diäthyläther ist in der organischen Phase die Verbindung $\text{Zn}(\text{SCN})_3^-$ sehr stark bevorzugt. Weitere Untersuchungen mit verschiedenen Lösungsmitteln wurden mit Cadmium und Wismut aus jodidhaltigen wäßrigen Lösungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Diskussion der Ergebnisse

Bei den Lösungsmitteln, die Halogenide oder Halogenmetallate mit sehr hohem Verteilungskoeffizienten extrahieren, wie z. B. Tributylphosphat, ist die Anzahl der angelagerten Halogenidionen kleiner als bei den Lösungsmitteln mit geringerem Extraktionsvermögen. Ein sehr aktives Lösungsmittel ist demnach in der Lage, ein oder mehrere anorganische Liganden koordinativ zu ersetzen. Für diese Annahme spricht besonders die Beobachtung, daß in den von uns untersuchten Systemen die Summe der Halogenid- und Solvensliganden konstant bleibt. Als Beispiele seien angeführt $\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{Solv})_3$, $\text{FeCl}_3(\text{Solv})_3$, $\text{Fe}[\text{Cl}_4(\text{Solv})_2]^-$, $\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{Solv})_4$, $\text{Zn}[(\text{SCN})_3(\text{Solv})_3]^-$, $\text{HgJ}_2(\text{Solv})_4$ und $\text{Hg}[\text{J}_3(\text{Solv})_3]^-$. Weiterhin zeigen die hier mitgeteilten Ergebnisse, daß außer der bekannten Abhängigkeit der Zusammensetzung extrahierter anorganischer Verbindungen von den Konzentrationsverhältnissen der wäßrigen Phase auch mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln unter gleichen Bedingungen in der wäßrigen Phase verschiedene anorganische Verbindungen extrahiert werden können. Diese starke Abhängigkeit des anorganischen Extraktionsmechanismus von den Versuchsbedingungen beschränkt die analytisch gefundenen Meßwerte mit wenigen Ausnahmen auf eine Aussage unter genauer Angabe der äußeren Bedingungen. Nur dann ist eine formelmäßige Angabe extrahierter Verbindungen sinnvoll.

Zusammenfassung

Untersuchungen zum Verteilungsverhalten von Eisen(III)-rhodanid, Zinkrhodanid, Wismutjodid und Cadmiumjodid mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln ergeben eine Abhängigkeit der Zusammensetzung der extrahierten anorganischen Verbindung vom Lösungsmittel. Bei sehr aktiven Lösungsmitteln z. B. Tributylphosphat ist die Anzahl der gebundenen Halogenidionen kleiner als bei Lösungsmitteln mit geringerem Extraktionsvermögen. So wird z. B. Eisen(III)-rhodanid mit Tributylphosphat und Cyclohexanon als $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ extrahiert, mit Diäthyläther als $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$. Ähnlich verhalten sich Zinkrhodanid, Wismutjodid und Cadmiumjodid.

Wir danken Herrn G. SCHMIDT für experimentelle Mitarbeit.

Literatur

¹ BOCK, R.: diese Z. **133**, 110 (1951). — ² SPECKER, H., M. CREMER u. E. JACKWERTH: Angew. Chem. **71**, 492 (1959); vgl. diese Z. **174**, 129 (1960). — ³ SPECKER, H., u. E. JACKWERTH: diese Z. **167**, 416 (1959).

Prof. Dr. HERMANN SPECKER,

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck,
Marsbruchstr. 186, Bau I

Institut für analytische Chemie der Karlsuniversität, Prag, Tschechoslowakei

Rasche reduktometrische Bestimmung von Mangan in Legierungen und Mineralien

Von

IVAN KLUH, JAN DOLEŽAL und JAROSLAV ZYKÁ

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 10. Februar 1960)

Vor kurzer Zeit wurde eine Abhandlung über die rasche Bestimmung von Mangan in Ferromangan und Wolframstahl von INGAMELLS u. BRADSHAW⁷ veröffentlicht. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Oxydation des Mangans mit Überchlorsäure in Gegenwart von konzentrierter Phosphorsäure, welche das gebildete dreiwertige Mangan stabilisiert. Hierauf folgt die reduktometrische Bestimmung des Mangans mit einer Maßlösung von Mohrschem Salz unter Verwendung von Diphenylamin als Indicator. Die Autoren der Abhandlung führen an, daß es notwendig ist, den Wert der Maßlösung (Faktor) auf einen Standard (z. B. auf Ferromangan mit bestimmtem Mn-Gehalt) vorher einzustellen. Bei Verwendung einer Maßlösung, bei welcher der Faktor in üblicher Weise bestimmt wurde, erhält man niedrigere Resultate, als dem tatsächlichen Manganwert der Substanz entspricht. Diesen Nachteil haben wir nach Überprüfung durch Abänderung der Arbeitsweise beseitigt.

Die neue Methode beruht auf der Oxydation des Mangans mit Kaliumbromat in Gegenwart von konzentrierter Phosphorsäure und überschüssigen Kaliumionen und nachfolgender reduktometrischer Titration des dreiwertigen Mangans mit einer Maßlösung von Mohrschem Salz oder Hydrochinon, wobei der Faktor der Maßlösungen in üblicher Weise bestimmt werden kann. Die Endpunktsbestimmung kann potentiometrisch oder visuell (mit Diphenylamin) erfolgen.

Die spezifische Oxydationswirkung von Bromat gegenüber Mangan(II), wobei Mangan(III) als erstes Oxydationsprodukt entsteht, ist gut

bekannt; sie wird unter anderem zum qualitativen Nachweis von Bromat empfohlen³, doch ist die Reaktion bisher zur quantitativen Manganbestimmung nicht ausgenützt worden.

Versuchsteil

Lösungen und Apparate

0,05 n Mangan(II)-sulfatlösung wurde durch Lösen von 11,15 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ p.a. (Kahlbaum) in 1000 ml redest. Wasser hergestellt. Der Faktor wurde gewichtsanalytisch als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ oder maßanalytisch durch komplexometrische Titration in Gegenwart von Triäthanolamin festgestellt.

Die 0,05 n und 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösungen enthielten 19,6 g bzw. 39,2 g Mohrsches Salz (Merck, puriss.) in 1000 ml 0,1 m Schwefelsäure.

0,05 n Hydrochinonlösung. 2,7 g Hydrochinon (Lachema, Brünn) wurden in 1000 ml warmem redest. Wasser gelöst. Die Lösung wurde durch Zugabe von Schwefelsäure im Gesamtgehalt von etwa 3% H_2SO_4 stabilisiert¹¹.

Die Faktoren der Maßlösungen des Mohrschen Salzes, sowie des Hydrochinons wurden unter potentiometrischer Indikation durch Titration mit einer Standardlösung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bestimmt⁸. Alle übrigen Chemikalien, die Verwendung fanden, waren von höchster Reinheit.

Für die potentiometrischen Messungen wurde das Potentiometer „Multoscop“ (Laboratoriumsbedarf, Prag) benützt. Als Indikationselektrode diente eine Platinspirale, eingeschmolzen in einem Glasstäbchen. Als Vergleichselektrode wurde die gesätt. Kalomelektrode verwendet. Die statmographischen Messungen wurden mit dem Statmograph nach ŠKRAMOVSKÝ⁶ durchgeführt.

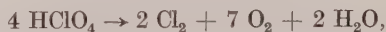
Mangan(II)-oxydation mit Perchlorsäure in phosphorsaurer Lösung

Bei der Überprüfung der Bestimmungsmethode für Mangan von INGAMILLS u. BRADSHAW⁷ suchten wir vor allem festzustellen, ob es gelingt Mangan(II) mit Perchlorsäure in Gegenwart von konz. Phosphorsäure quantitativ zu Mangan(III) zu oxydieren.

50 ml 0,05 n MnSO_4 -Lösung wurden auf ein Volumen von etwa 4 ml eingedampft; nach Zugabe von 50 ml 80%iger Phosphorsäure und 5 ml 72%iger Perchlorsäure erhitzte man das Gemisch auf dem Drahtnetz solange, bis die Entwicklung der weißen Dämpfe der Überchlorsäure nachließ, worauf der Rückstand mit Wasser verdünnt und auf 100 ml aufgefüllt wurde. Von dieser Lösung wurden für die einzelnen Bestimmungen je 10 ml abpipettiert, mit etwa 60 ml Wasser verdünnt und unter potentiometrischer Indikation mit 0,05 n Hydrochinon- oder mit 0,05 n Mohrscher Salzlösung titriert.

Das Potential stellt sich augenblicklich ein, sein Wert im Äquivalenzpunkt beträgt für 0,02 ml 0,05 n Hydrochinonlösung 430–450 mV und für 0,02 ml 0,05 n Mohrsche Salzlösung 600–630 mV. Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar. Nach sechsstündigem Stehen der Lösung des dreiwertigen Mangans im offenen Becherglas bleiben die Ergebnisse der Bestimmung unverändert. Es wird stets ein Analysenfehler von $-4,5\%$ erhalten. Diese konstante Analysendifferenz kann auf Grund der Beobachtungen bei der Durchführung weiterer Versuche folgendermaßen erklärt werden:

Die Überchlorsäure ist im verdünntem Zustand stabil und reagiert mit keinem reduktometrischem Reagens. Sie kann durch Erwärmen auf eine Konzentration von 70–72% HClO_4 gebracht werden, bei weiterem Erwärmen tritt weiterer Wasserverlust ein und bei 203°C destilliert die Säure unter Zerfall nach der Gleichung:



wobei der freiwerdende Sauerstoff stark oxydierend wirkt. Der Verlauf der Oxydation des Mangans im Reaktionsgemisch mit Überchlorsäure

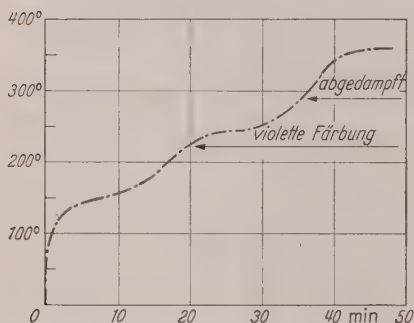


Abb. 1. Verlauf der Mangan(II)-oxydation beim Erwärmen im Medium von $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HClO}_4$

und die beobachteten Veränderungen sind bei steigender Temperatur in Abb. 1 in ihrem zeitlichen Ablauf festgehalten. Während der Oxydation entweichen bei 204°C weiße Dämpfe der Überchlorsäure, wobei das Mangan zu dem violetten dreiwertigen Mn oxydiert wird. Bei etwa 300°C nimmt das Reaktionsgemisch den Charakter einer öligen Flüssigkeit an, die weder kocht noch Dämpfe abgibt. Nach weiteren 2 min trübt sich die Flüssigkeit, die Opaleszenz nimmt zu, bis sich schließlich

an den Wänden des Becherglases eine grauweiße Verbindung niederschlägt. Diese ist in Wasser und Säuren unlöslich und liefert mit Ätzen Braunstein.

In weiteren Versuchen wurde der Einfluß der Temperatur auf den Verlauf der Oxydation verfolgt. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf eine bestimmte Temperatur wurde die Oxydation durch Zugabe von Wasser unterbrochen und hierauf der Gehalt der Lösung an dreiwertigem Mangan durch Titration mit Mohrscher Salzlösung bestimmt. Obgleich die Ergebnisse sehr schwankend ausfielen, konnte festgestellt werden, daß die Oxydation bei einer Temperatur von 290–300°C quantitativ verläuft. Kurzes Erwärmen unter 290°C liefert infolge unvollständiger Oxydation zu niedrige Resultate, ebenso sind die Ergebnisse bei längerem bzw. höherem Erwärmen des Reaktionsgemisches infolge Ausscheidung der unlöslichen Verbindung zu niedrig. Die Ergebnisse der Manganbestimmung bei 190°C fielen sehr schwankend aus und sind im Durchschnitt um 4,5% niedriger, als dem tatsächlichen Mn-Gehalt entspricht.

Das Verfahren kann also ohne Verwendung einer Korrektions-Standardlegierung nicht zur Manganbestimmung empfohlen werden.

Oxydation mit Bromat in phosphorsaurer Lösung

Kaliumbromat oxydiert das zweiwertige Mangan in Gegenwart von konz. Phosphorsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zu dreiwertigem Mangan. Durch Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 160°C kann der angewandte Kaliumbromatüberschuß restlos entfernt werden, da das Bromat bei dieser Temperatur in wenigen Minuten zerfällt und das durch den Zerfall gebildete Brom quantitativ aus der Lösung entweicht. Bei längerem Erhitzen (30 min) bildet sich wiederum eine unlösliche und damit nicht reduzierbare Verbindung (Abb. 2). Wird nach dem Verjagen der Bromdämpfe noch 4 min erwärmt, so sind die Ergebnisse der Manganbestimmung in sehr engen Grenzen reproduzierbar, jedoch mit einem konstanten Analysenfehler von etwa -3% belastet.

Diese fast immer gleiche Analysendifferenz kann folgendermaßen erklärt werden: Bei der Oxydation des zweiwertigen Mangans in Gegenwart von konzentrierter Phosphorsäure, bildet sich Mangan(III)-phosphat, welches sich in der überschüssigen Phosphorsäure zu der komplexen Säure $\text{H}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ löst, die wegen ihrer Unbeständigkeit einen Gleichgewichtszustand zwischen zwei- und dreiwertigem Mangan bildet und damit das Fehlresultat der Bestimmung bewirkt.

Weitere Versuche haben ergeben, daß der Fehler durch Zugabe eines Überschusses an Kaliumionen vollständig beseitigt werden kann. Offenbar bildet sich dabei das beständige Kaliumsalz $\text{KH}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ (siehe S. 18), das die Stabilisierung des gesamten dreiwertigen Mangans gewährleistet^{1,2,4,5,9}.

In ein 100 ml-Becherglas wurden 5 ml 0,05 m MnSO_4 -Lösung mit 15 ml 80%iger Phosphorsäure und 1–3 g K_2CO_3 versetzt, wobei das Becherglas mit einem Uhrglas abgedeckt wurde. Nach dem Lösen der Pottasche fügte man 0,1 g Kaliumbromat in fester Form zu, erwärmte bis zur Entwicklung von Bromdämpfen, verdünnte nach dem vollständigen Entweichen der sichtbaren Bromdämpfe rasch mit heißem Wasser und titrierte nach dem Abkühlen mit 0,05 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung.

Die Versuche zeigten nur unbedeutende Schwankungen in den Endergebnissen mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 0,4\%$. Die Oxydation war also quantitativ verlaufen.

In Gegenwart überschüssiger Kaliumionen hat das Mengenverhältnis von Mangan zu Phosphorsäure keinen wesentlichen Einfluß auf das Endergebnis.

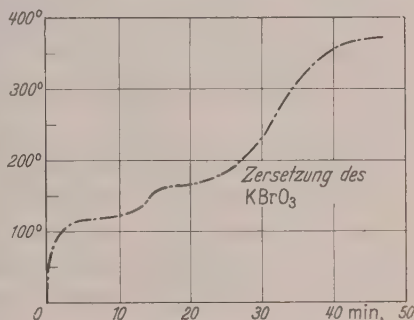


Abb. 2. Verlauf der Mangan(II)-oxydation beim Erwärmen im Medium von $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KBrO}_3$

Die praktische Anwendung der neuen Bestimmungsmethode

1. *Ferromangan*. Die Einwaage, entsprechend etwa 16 mg Mn, wurde unter Erwärmen in 10 ml 72%iger Perchlorsäure gelöst und hierauf zur Trockene eingedampft. Der Trockenrückstand wurde in 20 ml 80%iger Phosphorsäure gelöst und bei abgedecktem Becherglas mit 1–2 g K_2CO_3 versetzt. Nach dem Auflösen wurden das Uhrglas und die Wände des Becherglases mit etwa 3 ml 80%iger Phosphorsäure abgespült und zu dem abgekühlten Reaktionsgemisch wurde 0,1 g Kaliumbromat in fester Form zugefügt. Hierauf erhitze man das Ganze auf dem Drahtnetz bis zum Verschwinden der Bromdämpfe, erwärme weitere 4 min, verdünnte nach mäßigem Abkühlen mit 10 ml Wasser und füllte nach weiterem Abkühlen auf 50 ml mit Wasser auf. Die Lösung wurde anschließend mit 0,05 n Eisen-(II)-ammoniumsulfat- oder mit 0,05 n Hydrochinonlösung unter potentiometrischer Kontrolle oder visuell unter Verwendung von Diphenylamin als Indicator titriert. Die Zugabe des Diphenylamins erfolgte kurz vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes, d. h. in dem Augenblick, wo die Lösung nur noch schwach rosa-gefärbt erschien. In diesem Fall war der Farbumschlag von Blauviolett nach Grün sehr scharf.

2. *Manganerz*. 0,25 g der bei 105°C getrockneten Erzprobe wurden vorsichtig mit 10 ml konz. Schwefelsäure und 5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt. Nach schwachem Erwärmen (etwa 5 min) wurde die Lösung in einen 50 ml-Meßkolben gebracht, gekühlt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Tabelle 1

	Tatsächlicher Mn-Gehalt %	Gefunden %	Differenz %
Manganerz I	17,92	17,85	– 0,07
	17,57	17,63	+ 0,06
Ferromangan	77,70	76,90	– 0,90
		77,23	– 0,47
Standard-Erz*	52,58	52,58	0,00
		52,37	– 0,21
Bronze	2,84	2,96	+ 0,12
		2,90	+ 0,06

* Zusammensetzung. 6,35% SiO_2 , 1,65% CaO , 1,36% Fe_2O_3 , 0,22% P , 0,004% As , 52,58% Mn , 1,00% MgO , 1,28% Al_2O_3 , 0,02% S .

vorsichtigem Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der Trockenrückstand in 20 ml 80%iger Phosphorsäure gelöst. Nach dem Abkühlen wurden 0,1 g Kaliumbromat und 1–3 g K_2CO_3 zugegeben. Die weitere Verarbeitung geschah wie unter 1.

Aus Tab.1 ist zu entnehmen, daß die Analysenergebnisse mit den tatsächlichen Werten und auch untereinander gut übereinstimmen.

Isolierung des Reaktionsproduktes $KH_2Mn(PO_4)_2$

Zu der wie oben oxydierten Manganlösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser solange Methylalkohol zugesetzt, als noch ein flockiger Niederschlag entstand. Nach dreitägigem Stehen unter der Fällungsflüssigkeit wurde der

Für die Gehaltsbestimmung wurden 10 ml dieser Lösung in einem 100 ml-Becherglas auf etwa 2,5 ml eingedampft, mit 20 ml 80%iger Phosphorsäure und 0,1 g Kaliumbromat versetzt und wie unter 1. weiterverarbeitet. Die in Tab.1 zusammengestellten Analysenergebnisse stammen aus zwei verschiedenen Einwaagen.

3. *Manganbestimmung in Bronze*. In einem 100 ml-Becherglas wurde die Einwaage von 0,6 g in 15 ml konz. Salpetersäure unter

Niederschlag kristallin. Er wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und mit Methylalkohol und Äther nachgespült.

Die erhaltene violette, leicht lösliche, hygroskopische Verbindung wurde nach dem Trocknen analysiert. Der Phosphorgehalt wurde gewichtsanalytisch als Ammoniumphosphomolybdat, der Mangan Gehalt reduktometrisch durch Titration mit 0,05 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung und der Kaliumgehalt als Kaliumsulfat [nach Entfernung der Phosphationen als Eisen(III)-phosphat] bestimmt. Tab. 2 enthält die Analysenergebnisse:

Tabelle 2

	Theoretischer Gehalt	Gefunden
	%	%
P ₂ O ₅	49,60	50,01
Mn	19,20	17,35
K	13,69	15,47

Zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes wurde die isolierte Verbindung der statmographischen Untersuchung bis zu 500°C unterzogen. Aus dem Diagramm (Abb. 3) und aus Berechnungen geht hervor, daß

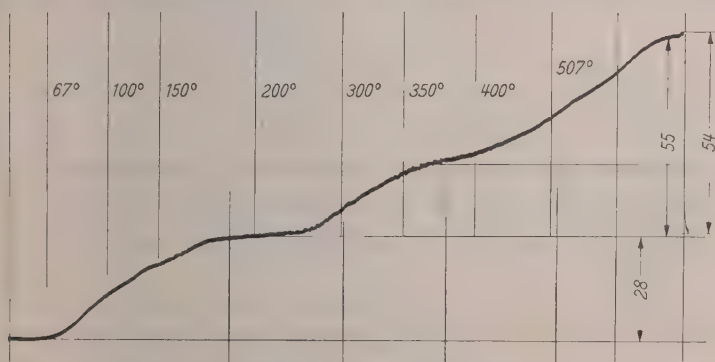


Abb. 3. Statmographische Kurve der Zersetzung des Kaliumsalzes der Diphosphato-mangan(III)-säure

das Molekül dieser Verbindung $\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser enthält, welches bei 160°C abgegeben wird. Bei 300°C tritt Zersetzung des Phosphats zu Pyrophosphat ein. Die Bildung einer kleinen Welle im ersten Drittel des Zerfalls zu Pyrophosphat kann nicht befriedigend erklärt werden.

Zusammenfassung

Bei der volumetrischen Manganbestimmung auf Grund der Oxydation mit Perchlorsäure ergeben sich, wie die durchgeführten Versuche zeigen, stets zu niedrige Resultate. Die Ursache der Fehlerergebnisse wird festgestellt. Anschließend wird eine neue volumetrische Methode

zur Manganbestimmung entwickelt, die auf der Oxydation des Mangans mit Kaliumbromat in Gegenwart von konz. Phosphorsäure und auf der reduktometrischen Titration des entstandenen dreiwertigen Mangans mit Eisen(II)- oder Hydrochinonlösung als Maßflüssigkeit beruht. Die Titration kann potentiometrisch oder visuell mit Diphenylamin als Indicator durchgeführt werden. Das Verfahren gibt genaue, mit den theoretischen Werten übereinstimmende Resultate. Die Anwendbarkeit der Methode zur Analyse von Manganerzen, Ferromangan und Manganbronzes wird gezeigt.

Literatur

¹ CHRISTENSEN, J.: J. prakt. Chem. **28**, 1 (1883). — ² CHRISTENSEN, J.: Z. anorg. allg. Chem. **27**, 325 (1901). — ³ FEIGL, F.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Akad. Verlagsges., Leipzig 1935. — ⁴ GRUBE, J., u. H. HUBERICH: Z. Elektrochem. **29**, 8 (1923). — ⁵ GRUBE, J., u. R. STALSCHKE: Z. Elektrochem. **31**, 362 (1925). — ⁶ HAUPTMANN, Z., V. STERNAD u. S. ŠKRAMOVSKÝ: Pražská universita Moskevské Universitě, Sborník k výročí 1755—1955, str. 299, Praha 1955. — ⁷ INGAMILLS, C. O., and W. S. BRADSHAW: Chemist-Analyst **47**, 11 (1958); vgl. diese Z. **165**, 382 (1959). — ⁸ KOLTHOFF, I. M.: Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 745 (1926). — ⁹ MEYER, J., u. J. MAREK: Z. anorg. allg. Chem. **133**, 325 (1924). — ¹⁰ MRÁZ, L., V. SIMON u. J. ZYKÁ: Chem. Listy **52**, 1089 (1958); vgl. diese Z. **167**, 43 (1959).

Doz. Dr. JAROSLAV ZYKÁ, Institut für analytische Chemie der Karlsuniversität, Prag 2, Albertov 2030 (ČSR)

Aus der analytischen Abteilung des Instituts für anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Die Verwendung von Phosphonium- und Arsoniumsalzen zur gravimetrischen Bestimmung des Osmiums

Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle. VIII*

Von

ROLF NEEB

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 6. April 1960)

I. Einleitung

Phosphonium- und Arsoniumsalze** bilden mit den Halogenokomplexen des Osmiums schwerlösliche Niederschläge, die bereits zum mikrochemischen Nachweis des Elements³ und aufgrund ihrer Extrahierbarkeit mit Chloroform zur Abtrennung¹ und spektralphotometrischen Bestimmung⁴ des Osmiums herangezogen worden sind.

* VII. Mitteilung; NEEB, R.: diese Z. **159**, 401 (1957/58).

** Stiboniumsalze reagieren in gleicher Weise, sind aber infolge der Schwerlöslichkeit der Reagentien zu gravimetrischen Osmiumbestimmungen nur wenig geeignet.

Wir haben nunmehr verschiedene Phosphonium- und Arsoniumsalze auf ihre Brauchbarkeit zur gravimetrischen Osmiumbestimmung geprüft. Dazu sind zuerst die Löslichkeiten einiger Halogenosmate in wäßrigen Lösungen bestimmt worden und anschließend von einigen Reagentien die Fällungsbedingungen ermittelt worden, unter denen stöchiometrisch zusammengesetzte Niederschläge entstehen.

II. Löslichkeiten der Halogenosmate substituierter Phosphonium- und Arsoniumverbindungen

1. Löslichkeiten in Wasser

Um einen Überblick über die Löslichkeiten der verschiedenen Verbindungen bei wechselnden Substituenten des Kations zu erhalten, wurden aus TPA (Tetraphenylarsoniumchlorid), TrMA (Triphenylmethyларsoniumchlorid) und einer Reihe von Phosphoniumsalzen* und den Halogeniden des Osmiums durch Zusammengießen der wäßrigen Lösungen, Abfiltrieren und Trocknen bei 110°C die entsprechenden Osmiumsalze hergestellt.

Je etwa 20–50 mg der so erhaltenen Osmiumverbindung wurden in einem dickwandigen Reagensglas mit etwa 20 ml destilliertem Wasser (bzw. Säure, Salzlösung) versetzt und in einem Schüttelgestell 1–2 Tage geschüttelt. Diese Zeit reichte aus, um bei Zimmertemperatur das Lösungsgleichgewicht zu erreichen, wie durch Vorversuche ermittelt wurde.

Nach dem Abfiltrieren der Lösung wurde im Filtrat das Osmium mit Thioharnstoff colorimetrisch bestimmt. Bei einigen Os-Phosphoniumverbindungen trat eine Zersetzung der gelösten Verbindungen ein, erkennbar an einer Graufärbung der Lösung, bzw. Niederschlagsbildung. Derartige zersetzliche Verbindungen wurden daher nicht längere Zeit bei Zimmertemperatur geschüttelt, sondern mit vorgewärmtem destilliertem Wasser (40–50°C) versetzt und bis zur Abkühlung auf Zimmertemperatur geschüttelt. Obwohl diese „von oben“ ermittelten Löslichkeiten nicht genau den nach der ersten Methode bestimmten entsprechen, reichen sie doch für eine vergleichende Betrachtung aus. Den auf diese Weise bestimmten Löslichkeiten dürfte ein Gesamtfehler von $\pm 10\%$ anhaften, der von den Fehlern der colorimetrischen Bestimmung, der Zersetzung der wäßrigen Lösungen, der unvollständigen Einstellung des Lösungsgleichgewichtes und den Temperaturschwankungen der Lösungen (Raumtemperaturen von 19–23°C) herrührt.

Die ermittelten Löslichkeiten sind in Tab.1 zusammengestellt. Bei allen untersuchten Verbindungen, die im Phosphonium (Arsonium)-kation drei Phenylgruppen enthalten, beeinflußt der vierte Substituent die Löslichkeit der Os-verbindung. Substituenten mit niederem Molekulargewicht (Methylgruppe) und solche mit substituierten Phenylresten erhöhen die Löslichkeit im allgemeinen stark, während solche aus Aromaten und kond. Aromaten (Benzyl, Naphthyl) die Löslichkeit

* Ein Teil dieser Verbb. wurde von Herrn Prof. HORNER (Org. chem. Inst. d. Univ. Mainz) zur Verfügung gestellt, weitere wurden durch Erhitzen der subst. Phosphine mit Alkylhalogenid (siehe HORNER u. HOFFMANN²⁾) selbst hergestellt.

herabsetzen, obwohl auch hier Ausnahmen (p-Tolyl) möglich sind. Die Bromoverbindungen sind stets erheblich schwerer löslich als die entsprechenden Chloroosmate. Ein Vergleich mit einigen Arsoniumverbindungen zeigt, daß die Löslichkeiten ungefähr von der gleichen Größenordnung sind. Betrachtet man die Löslichkeit solcher Osmiumverbindungen,

Tabelle 1. Löslichkeiten der verschiedenen Osmium-Phosphonium- und Arsoniumverbindungen

Reagens	Chloroverb.	Bromoverb.
	$\mu\text{g Os/ml}$	$\mu\text{g Os/ml}$
Methyl-triphenylphosphonium	21,0	1,5
Äthyl-triphenylphosphonium	3,7	1,1
n-Propyl-triphenylphosphonium	13,0	— (n. b.)
n-Butyl-triphenylphosphonium	4,1	5,2
n-Amyl-triphenylphosphonium	2,7	5,3
n-Hexyl-triphenylphosphonium	4,7	5,3
i-Propyl-triphenylphosphonium	8,0	0,5
i-Butyl-triphenylphosphonium	12,8	1,4
i-Amyl-triphenylphosphonium	4,6	0,4
Cyclohexyl-triphenylphosphonium	12,1	1,2
Phenyl-triphenylphosphonium (TPP)	4,1	—
p-Tolyl-triphenylphosphonium	7,7	0,4
Benzyl-triphenylphosphonium	1,6	0,7
α -Naphthyl-triphenylphosphonium	1,5	0,6
 -triphenylphosphonium	2,2	0,8
NH ₂ -  -triphenylphosphonium	2,6	— (n. b.)
 -NH-triphenylphosphonium	3,2	— (n. b.)
NO ₂ -  -triphenylphosphonium	9,6	— (n. b.)
 -triphenylphosphonium	9,9	— (n. b.)
Methyl-triphenylarsonium	9,4	2,6
Tetraphenyl-triphenylarsonium (TPA)	3,8	0,8

Tabelle 2. Löslichkeit der Os-Verbindungen subst. Phosphoniumsalze

Reagens	Chloroverb.	Bromoverb.	Mol.-Gew. des Phosph.kations
	$\mu\text{g Os/ml}$	$\mu\text{g Os/ml}$	
Tetraphenylphosphonium	4,1	1,0	339
Triphenyläthylphosphonium	3,7	1,1	291
Diphenyläthylphosphonium	42,2	1,4	243
Phenyltriäthylphosphonium	333	36,6	195
Tetraäthylphosphonium	420	46,3	147

bei denen alle Substituenten des Phosphoniumkations wechseln, so sieht man in der Reihe Tetraphenyl-Tetraäthylphosphonium, daß die Löslichkeit des Os-Salzes mit steigendem Molgewicht des Phosphoniumkations beträchtlich abnimmt (Tab.2). Auch hier sind die Bromide wesentlich schwerer löslich als die Chloroverbindungen.

Für die weiteren Untersuchungen haben wir nur Tetraphenylphosphonium-, Triphenylbenzylphosphonium-, Triphenyl- α -naphthylphosphonium- und Tetraphenylarsonium-chlorid benutzt, da die Osmiumsalze dieser Reagentien besonders schwerlöslich sind und die Reagentien käuflich oder leicht darstellbar sind.

2. Die Abhängigkeit der Löslichkeit der Os-Phosphoniumsalze von dem Säure-, Reagens- und Salzgehalt der Lösungen

Bestimmt man die Löslichkeiten der Os-Verbindungen in Abhängigkeit von der Reagenskonzentration bei verschiedenen, jeweils konstanten Aciditäten und trägt diese Werte in ein dreidimensionales Schaubild ein, so entsteht eine anschauliche „Löslichkeitsfläche“, die die Löslichkeit der Verbindung in Abhängigkeit von

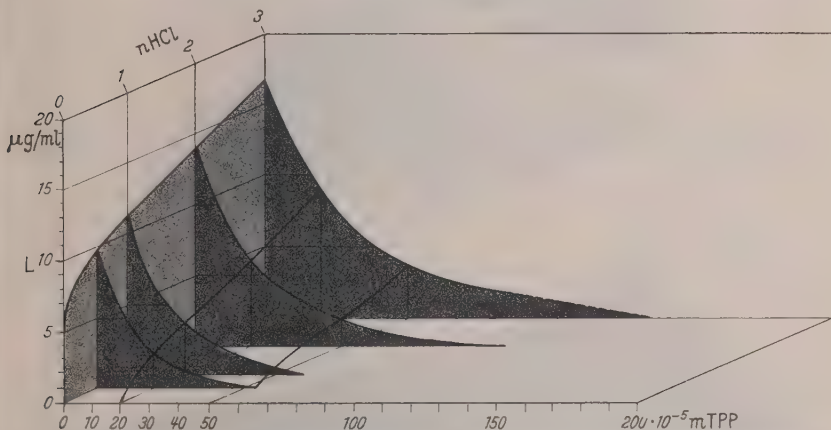


Abb. 1. Löslichkeit von Tetraphenylphosphonium-Osmiumhexachlorid in Abhängigkeit von der HCl- und Reagenskonzentration

der Reagens- und Säurekonzentration angibt. Die Kenntnis dieser Löslichkeitsflächen gestattet die Bedingungen abzulesen, unter denen eine vollständige Fällung des Osmiums erfolgt, ohne daß allerdings Aussagen über die Zusammensetzung des Niederschlags möglich sind.

Die Löslichkeitsflächen wurden von den Chloroosmaten von TPP (Tetraphenylphosphoniumchlorid), TPA und Benzyltriphenylphosphoniumchlorid und dem Bromoosmat von TPA ermittelt.

Abb. 1 zeigt, daß beim $(\text{TPP})_2(\text{OsCl}_6)$ die Löslichkeit mit zunehmender HCl-Konzentration rasch größer wird, während steigende Reagenskonzentrationen auch bei höheren Aciditäten die Löslichkeit soweit herabsetzen, daß in Lösungen, die mehr als $1-2 \cdot 10^{-3}$ m an TPP sind, kein Osmium in der Lösung nachweisbar ist (unter $0,1 \mu\text{g Os/ml}$). Die Ausfällung des Osmiums ist also auch aus stark sauren Lösungen nach genügendem Reagenszusatz vollständig.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Benzylverbindung (Abb.2) und beim TPA (Abb.3), nur daß hier die Abnahme der Löslichkeit mit

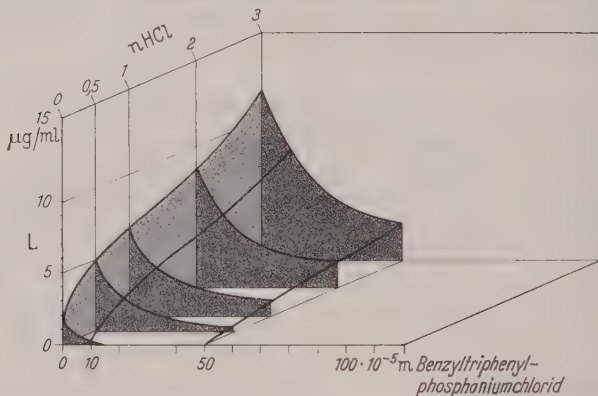


Abb. 2. Löslichkeit von Benzyltriphenylphosphonium-Osmiumhexachlorid in Abhängigkeit von der HCl- und Reagenskonzentration

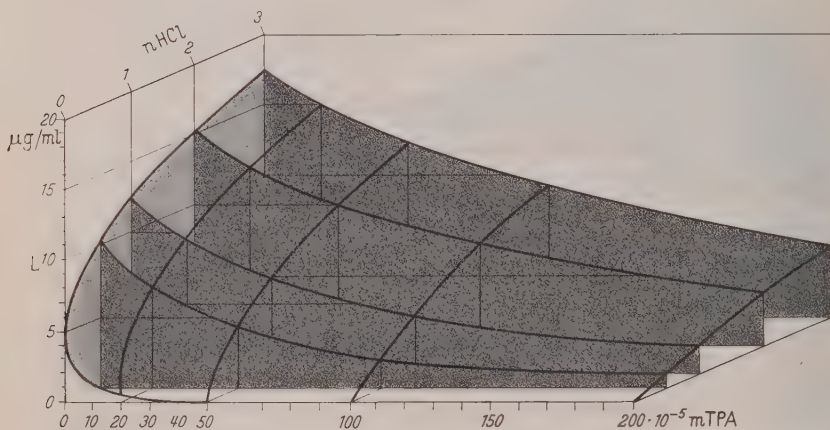


Abb. 3. Löslichkeit von Tetraphenylarsonium-Osmiumhexachlorid in Abhängigkeit von der HCl- und Reagenskonzentration

steigendem Reagensgehalt weniger stark ausgeprägt ist, als bei der TPP-Verbindung. Die Löslichkeiten der Triphenylbenzylphosphonium-Verbindung sind aber an sich schon so gering, daß auch hier ohne weiteres mit der praktisch vollständigen Fällung des Osmiums bei entsprechender Reagenskonzentration zu rechnen ist. Bei den Niederschlägen (Fällungen) mit TPA dagegen wird man einen etwas höheren Reagensüberschuß zur vollständigen Fällung des Osmiums benötigen.

Die Verbindung des α -Naphthyltriphenylphosphoniumsalzes mit Chloroosmat zeigt einen ähnlichen Verlauf der Löslichkeit wie die Benzylverbindung, nur daß die Löslichkeiten insgesamt noch etwas tiefer liegen.

Von den Bromoosmaten wurde nur die TPA-Verbindung näher untersucht (Abb. 4). Man erkennt, daß auch hier die Löslichkeit mit steigender

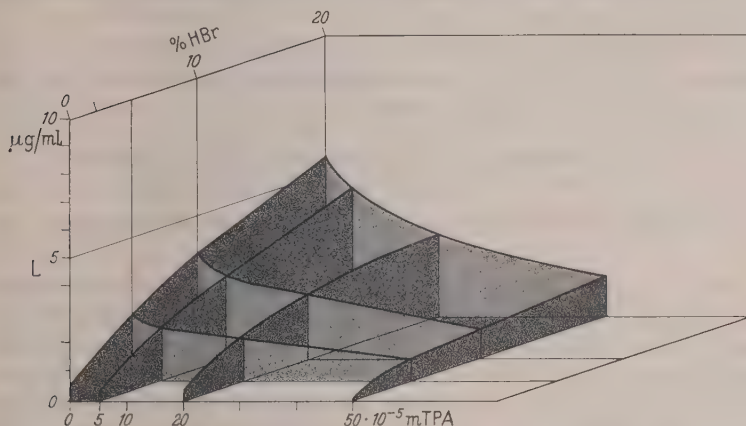


Abb. 4. Löslichkeit von Tetraphenylarsonium-Osmiumhexabromid in Abhängigkeit von der HBr- und Reagenskonzentration

HBr-Konzentration rasch zunimmt, um allerdings durch einen entsprechenden Reagensgehalt wieder unter die Nachweisgrenze zu sinken. Eine quantitative Osmiumfällung dürfte auch hier ohne weiteres zu erreichen sein.

Tabelle 3. Abhängigkeit der Löslichkeit vom Salzgehalt

Salzkonzentration	TPA	TPP	Benzyl-tri-phenylphosph.	
— KCl	12,1	11,8	6,6	} 1 n HCl
0,02 n KCl	12,2	11,2	6,2	
0,10 n HCl	11,2	11,5	6,1	
0,50 n KCl	9,7	11,5	5,7	
—	4,5	6,0	n. b.	} 1 n HBr
0,02 n KBr	4,1	6,8	n. b.	
0,1 n KBr	3,8	5,4	n. b.	
0,5 n KBr	3,6	4,8	n. b.	

Die Löslichkeiten der Bromoosmate von TPP, α -Naphthyl- und Benzyltriphenylphosphonium zeigen qualitativ einen ähnlichen Verlauf, nur daß die Löslichkeiten beim α -Naphthyl- und Benzyltriphenylphosphoniumsalz

noch erheblich geringer sind. Bei allen diesen Reagentien erzielt man auch aus HBr-haltigen Lösungen des $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ bei genügendem Reagensüberschuß eine vollständige Ausfällung des Osmiums.

Oft ist die Bestimmung des Osmiums in Lösungen neben Neutralsalzen, besonders denen der Halogenwasserstoffsäuren, erwünscht, so daß noch die Kenntnis des Einflusses dieser Salze auf die Löslichkeit der Osmiumverbindungen von Interesse ist.

Die Werte der Tab.3 zeigen, daß in der Regel die Löslichkeiten mit zunehmendem Salzgehalt etwas abnehmen, die Beeinflussung der Löslichkeit aber in keinem Fall erheblich ist.

III. Die Anwendung der Phosphonium- und Arsoniumsalze zur gravimetrischen Bestimmung des Osmiums

1. Fehlermöglichkeiten bei der Fällung des Osmiums mit Phosphonium- und Arsoniumsalzen

Außer den bekannten Fehlerquellen durch unsachgemäßes Auswaschen der Niederschläge und durch Bildung übersättigter Lösungen können noch Schwierigkeiten durch unvollständige Bildung der Halogenokomplexe auftreten. Infolge der bei den Osmiumhalogeniden möglichen Bildung verschiedener Komplexe können Verbindungen entstehen, die mit den Reagentien keine schwerlöslichen Niederschläge mehr bilden. Dieser Effekt läßt sich z. B. an schwach sauren Osmiumchloridlösungen beobachten, die längere Zeit in Glasflaschen aufbewahrt worden sind, und gelegentlich auch beim Eindampfen salzsaurer Absorptionslösungen nach der Destillation als Tetroxyd. In solchen Fällen wiederholt man am besten Destillation und Eindampfen. Das Filtrat der Fällung derartiger Lösungen ist stets noch von ungefälltem Osmium gelblich gefärbt. Gleichfalls ist eine Fällung des Osmiums aus Bromidlösungen in der Wärme nicht möglich, da neben dunklen Niederschlägen grüngelbe, osmiumhaltige Filtrate entstehen, die durch Phosphonium- und Arsoniumsalz nicht fällbar sind.

Bei der Fällung aus HBr-Lösungen ist ferner darauf zu achten, daß alles Osmium auch tatsächlich als $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ vorliegt. Geht man z. B. vom Chlorid aus, so ist eine vollständige Überführung in das Bromid nur durch mehrmaliges Eindampfen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf dem Sandbad zu erreichen, wobei die Temperatur bis zum Rauchen der Säure zu steigern ist.

Die Mitfällung von Reagens bildet eine wesentliche Fehlerquelle, doch lassen sich oft Fällungsbedingungen finden, unter denen zur Auswaage geeignete Niederschläge mit stöchiometrischer Zusammensetzung entstehen.

Einige Faktoren, die die Mitfällung beeinflussen, seien kurz betrachtet.

Acidität der Lösung. Die Löslichkeit der Reagentien nimmt in der Regel mit zunehmender Säurekonzentration ab, daher nimmt auch

erwartungsgemäß die Mitfällung zu. Abb. 5 zeigt z. B. die außerordentlich starke Verminderung der Löslichkeit von Benzyltriphenylphosphoniumchlorid in verdünnter Salzsäure. Aus 3–6 n salzsauren Osmiumlösungen erhält man bei der Fällung mit Benzyltriphenylphosphoniumchlorid Auswaagen, die nur noch wenig über den zu erwartenden liegen, obwohl gleichzeitig das Filtrat von gelöstem Osmium stark gelb gefärbt ist.

Osmiumkonzentration. Aus verdünnten Osmiumlösungen findet eine verhältnismäßig starke Mitfällung des Reagenses statt. Mit zunehmender Osmiumkonzentration nimmt die Mitfällung immer mehr ab und wird bei fast allen Reagentien schließlich vernachlässigbar. Daher soll die Osmiumkonzentration der Lösung bei der Fällung nicht zu niedrig sein (siehe Abschnitt 2).

Reagenskonzentration. Bei Verwendung verdünnter Reagenslösungen wird die Mitfällung etwas herabgesetzt, ohne allerdings von großem Einfluß auf die Auswaagen zu sein. Denn die Verwendung großer Mengen an verdünnter Reagenslösung zur vollständigen Fällung des Osmiums führt wiederum zu einer Herabsetzung der Os-Konzentration während der Fällung und verbunden damit zu einer Erhöhung der Mitfällung, so daß in der Regel eine Verringerung der Konzentration der Reagenslösung zur Fällung keine Vorteile bringt.

Ausführung der Fällung. Von außerordentlich großem Einfluß dagegen ist die Art der Niederschlagsbildung, insbesondere die Geschwindigkeit der Reagenszugabe. Fällungen, bei denen die Reagenslösung „im Guß“ zugesetzt wird, zeigen stets hohe Mitfällungseffekte. Setzt man dagegen die Reagenslösung tropfenweise unter kräftigem Rühren zu, so unterbleibt die Mitfällung des Reagenses praktisch vollständig.

Tab. 4 zeigt einige Ergebnisse, die bei der Fällung von Osmiumchloridlösungen mit Benzyltriphenylphosphoniumchlorid erhalten wurden.

Bei der Fällung in der Kälte nehmen die Auswaagen mit steigender Acidität beträchtlich zu, wobei die Fällung unter Rühren und tropfenweisem Reagenszusatz wesentlich bessere Werte liefert. Spalte 4 zeigt den Einfluß der Fällungstemperatur. Der etwas zu tiefe Wert dieser Fällungen in 0,01 n Salzsäure rührt von einer Zersetzung der Lösung her. Diese Zersetzung (vermutlich Hydrolyse) wird von einer weiteren Temperatursteigerung erheblich begünstigt, so daß in der Regel bei der Fällung des Osmiums aus salzsaurer Lösung eine höhere Fällungs-

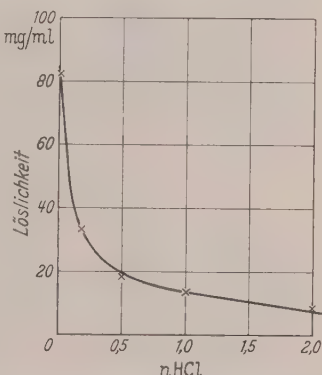


Abb. 5. Löslichkeit von Benzyltriphenylphosphoniumchlorid

temperatur als 50—60°C nicht empfehlenswert ist. Weiterhin soll bei der Fällung aus warmer Lösung die HCl-Konzentration nicht unter 0,2 n liegen.

(Über die Fällung aus warmen Bromidlösungen siehe oben.)

Zusatz nichtwäßriger Lösungsmittel. Eine beträchtliche Veränderung der Mitfällung beobachtet man nach Zusatz nichtwäßriger, mit Wasser mischbarer organischer Lösungsmittel zur Os-Lösung vor der Fällung. Versuche mit Aceton und Äthylalkohol in Konzentrationen von 10—30%₀

Tabelle 4. *Fällung von Osmiumchloridlösungen mit 0,04 m Benzyltriphenylphosphoniumchloridlösung in einem Fällungsvolumen von 12 ml.*
Gegeben 4,74 mg Osmium (ca. 0,4 mg Os/ml), Ausführung der Fällung siehe S. 29)

Acidität n HCl	Art der Fällung, gefunden mg Osmium		
	kalt, im Guß	kalt, Rühren	warm*, im Guß
0,01	4,84	4,76	4,70
0,20	4,94	4,74	4,73
0,40	4,96	4,78	4,74
0,70	5,00	4,79	4,74
1,00	5,10	4,78	4,76
2,00	5,12	4,73	4,75
3,00	—	4,70	—

* 50—60°C

(Alle Wägungen erfolgten gegen einen Taratiegel auf einer Halbmikrowaage mit einer Wägegenauigkeit von $\pm 0,05$ mg, das entspricht etwa $\pm 0,01$ mg Os.)

ergaben, daß bei der Bestimmung des Osmiums in salzsaurer Lösung mit Benzyltriphenylphosphoniumchlorid auch bei der Fällung in der Kälte (Guß und Rühren) brauchbare Ergebnisse erhalten werden können. Die sonst vorhandene Neigung zu erheblichen Pluswerten unter diesen Bedingungen wird durch Zusatz organischer Lösungsmittel erheblich herabgesetzt. Da gleichzeitig aber auch eine erhöhte Löslichkeit des Niederschlages eintritt, benötigt man zur vollständigen Fällung des Osmiums größere Mengen an Reagenslösung als bei der Fällung aus rein wäßrigen Lösungen.

Verhalten anderer Platinmetalle. In bromwasserstoffsäuren Lösungen geben sämtliche Platinmetalle mit den Reagentien Fällungen* und stören daher. In salzsauren Lösungen geben zwar Rhodium und Ruthenium keine Niederschläge, werden aber, wie Tab.5 für Ruthenium zeigt, unter den Bedingungen der Osmiumbestimmung in so erheblichen Mengen mitgefällt, daß sie die Bestimmung des Osmiums gleichfalls stören. Iridium(IV)-chlorid wird nach Reduktion zum dreiwertigen Iridium

* Über die Brauchbarkeit dieser Niederschläge zur gravimetrischen Bestimmung besonders von Rhodium und Ruthenium wird später berichtet.

nicht mehr gefällt und dürfte dann unter bestimmten Bedingungen ohne Einfluß auf die Os-Bestimmung sein, was jedoch nicht näher untersucht wurde.

Tabelle 5. Mitfällung von Ruthenium bei der Bestimmung des Osmiums

Reagens	Fällungsbedingungen*	Zusatz inakt. Ru mg	I/min im Niederschlag**	Prozent Mitfällung
Triphenylbenzyl- phosphoniumchlorid	50°—0,7 n HCl	0,40	2497	18,4
	50°—0,7 n Rühren	7,25	2149	15,4
Tetraphenyl- arsoniumchlorid	Kälte; 0,5 n HCl	0,40	2594	19,1
	Kälte; 0,5 n HCl	7,25	2146	15,8

* Jeweils 7,84 mg Os in 15 ml mit 3 ml 0,04 m Reagenslösung gefällt.

** Vorgelegt aktives Ruthenium-106: 13550 I/min (+ 5 µg Ru als Träger. Meßergebnisse sind Mittelwerte aus 2 Versuchsreihen.

2. Reagentien und Arbeitsvorschriften

Metallösungen. Es wurden 2 n salzsaure Lösungen von Na_2OsCl_6 benutzt, die einige Zeit haltbar sind. Lösungen mit geringer HCl-Konzentration verfärben sich bei längerem Stehen in Glasgefäßen, wobei die ursprünglich hellgelbe Farbe in ein dunkles Braungelb übergeht. Derartige Lösungen geben mit Phosphonium- und Arsoniumsalzen keine vollständigen Os-Fällungen mehr (siehe oben). Durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure konnten in den meisten Fällen wieder vollständig fällbare Lösungen erhalten werden.

Die Bromide erhält man durch Abrauchen der Chloride mit konz. Bromwasserstoffsäure bei nicht zu niedriger Temperatur (siehe oben).

Reagentien. Tetraphenylphosphoniumchlorid (TPP) und Tetraphenylarsoniumchlorid (TPA) sind im Handel erhältlich. Je nach Herkunft müssen sie aber erst durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt werden, ehe sie für die Analyse brauchbar sind. α -Naphthyltriphenylphosphoniumsalze (ebenso Tetraphenylphosphoniumsalze) erhält man durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit den entsprechenden Diazosalzen⁴.

Benzyltriphenylphosphoniumchlorid kann leicht hergestellt werden durch geringes Erwärmen von 5–10 g Triphenylphosphin mit einem kleinen Überschuß von Benzylchlorid². Das kristallin erstarrte Reaktionsprodukt wäscht man nach dem Erkalten mehrmals mit Äther aus, löst anschließend in möglichst wenig Äthylalkohol und fällt durch Zusatz von viel Äther. Man saugt ab und wäscht mehrmals mit Äther aus. Bei reinen Ausgangsprodukten ist das so erhaltene kristalline Präparat ohne weiteres für die Analyse brauchbar. Ist eine Reinigung notwendig, so kristallisiert man aus Alkohol um oder fällt aus alkoholischen Lösungen wiederholt durch Ätherzusatz.

Alle Reagentien werden in 0,04 m Lösungen zur Fällung benutzt.

Auch für Fällungen aus bromwasserstoffsäuren Lösungen können die Chloride der Reagentien benutzt werden, da bei der raschen Fällung kein Ersatz des Br durch Cl im Osmiumkomplex stattfindet, wie aus Parallelversuchen mit den Bromiden der Phosphonium- und Arsoniumsalze hervorgeht.

Ausführung der Fällung. Die Fällungen werden, wenn nicht anders angegeben, in einem Volumen von 12–15 ml vorgenommen. Bei der Fällung im Guß läßt man die Reagenslösung aus einer Meßpipette mit weiter Öffnung rasch zulaufen und rührt anschließend die Lösung mit einem Glasstab mehrmals um. Bei der tropfenweisen

Fällung wird die Reagenslösung aus der Meßpipette mit einer Tropfgeschwindigkeit von etwa 2 Tr./sec zugesetzt. Wird gleichzeitig stark gerührt, so taucht in die Fällungslösung ein unten stumpf abgebogener Glasstab als Rührer, der durch einen Rührmotor mit ca. 600 U/min bewegt wird.

Auswaschen der Niederschläge. Zum Überspülen und Waschen der Fällungen werden gesätt. Lösungen der Niederschläge in Wasser benutzt, die man sich stets frisch herstellt, am besten durch Schütteln der Verbindungen mit angewärmtem dest. Wasser (40–50° C) bis zur Abkühlung auf Zimmertemperatur. Längeres Aufbewahren der Waschlösung ist nicht empfehlenswert, da sie sich meistens unter Bildung schwarzer kolloider Niederschläge zersetzt. Zur Entfernung der Waschlösung werden die Fällungen schließlich im Filtertiegel noch 1–2 mal mit kaltem dest. Wasser abgedeckt und auch außen abgespült.

Trocknen der Niederschläge. Die Niederschläge werden zweckmäßigerweise zwischen 110 und 130° C im Trockenschrank getrocknet. Sie sind sehr rasch gewichtskonstant und verändern ihr Gewicht auch bei längerem Erhitzen auf diese Temperatur nicht. Eine Zersetzung der Niederschläge beginnt unter Dunkel-färbung ab 180–200° C.

3. Die Fällungen mit den einzelnen Reagentien

Bromwasserstoffsäure Lösungen. *α -Naphthyltriphenylphosphoniumsalz.* Bei der Fällung im Guß entstehen in der Kälte feine Niederschläge, die beim Rühren flockig werden. Bei längerem Stehen bilden sich daraus größere Kristalle, die gut filtrierbar sind, aber meist etwas an der Glaswand festsitzen. Bei genügendem Reagenszusatz ist kein Osmium mehr im Filtrat nachzuweisen. Die Mitfällung von Reagens ist aber immer beträchtlich, so daß Überbefunde von 10–20% auftreten. — Bei Fällungen unter starkem Rühren und tropfenweisem Reagenszusatz ist die Mitfällung von Reagens zwar herabgesetzt, die Auswaagen liegen aber immer noch um 2–5% zu hoch. Die Fällungen sind schön kristallin und gut filtrierbar, zur gravimetrischen Os-Bestimmung aber ebenfalls nicht geeignet.

Benzyltriphenylphosphoniumsalz. Das Reagens bildet ein verhältnismäßig schwerlösliches Bromid, das es wegen der unvermeidlichen Mitfällung zur Os-Bestimmung in bromwasserstoffsäuren Lösungen ungeeignet macht. Versucht man dennoch die Fällung unter starkem Rühren und langsamen Reagenszusatz, ohne einen merklichen Reagensüberschuß anzuwenden, so entstehen mit zunehmenden HBr-Gehalt grobkristalliner werdende Niederschläge, die sich gut absetzen, aber langsam filtrieren. Alle Auswaagen liegen auch bei Verwendung einer 0,01 m Reagenslösung zur Fällung einige Prozent zu hoch und sind daher zur Os-Bestimmung unbrauchbar.

Tetraphenylphosphoniumchlorid. Die bei der Fällung im Guß erhaltenen anfangs fein kristallinen Niederschläge filtrieren gut, in 8%iger Bromwasserstoffsäure werden die Niederschläge grobkristallin und haften etwas am Glas. Das Gewicht der Niederschläge bei konstantem Reagenszusatz nimmt mit der HBr-Konzentration zu, in 8%iger HBr-Lösung sind die Auswaagen etwa 5–10% zu hoch, auch bei geringeren HBr-Gehalten (0,5–1%) sind die Werte stets noch um einige Prozent zu hoch.

Bei Fällungen unter starkem Rühren und tropfenweisem Reagenszusatz, entstehen kristalline, gut filtrierbare Niederschläge. Die Reagensmitfällung ist fast vollständig unterdrückt, auch in Lösungen mit 10% HBr

erhält man theoretische Auswaagen, deren Genauigkeit weitgehend unabhängig von der Os-Konzentration der Lösung ist (siehe Tab.6).

Die Bestimmung wird durch kleinere Mengen Neutralsalze (KBr, Na_2SO_4) nicht gestört. Bei höheren HBr-Konzentrationen ist darauf zu achten, daß unter Umständen nach Zusatz von viel Reagens das Tetra-

Tabelle 6. Die gravimetrische Bestimmung des Osmiums in HBr-Lösungen mit Tetraphenylphosphoniumchlorid

Gegeben mg Os	Gefunden mg Os	Abweichung μg	Fehler %	Zusätze
0,77	0,77	0	0	—
1,54	1,54	0	0	—
1,54	1,55	+ 0,01	+ 0,7	—
1,54	1,52	- 0,02	- 1,3	—
2,31	2,32	+ 0,01	+ 0,40	—
3,08	3,06	- 0,02	- 0,6	—
3,08	3,04	- 0,04	- 1,3	—
3,85	3,86	+ 0,01	+ 0,3	—
3,85	3,81	- 0,04	- 1,0	—
3,85	3,83	- 0,02	- 0,5	—
4,93	4,96	- 0,03	+ 0,6	—
4,93	4,95	+ 0,02	+ 0,4	150 mg Na_2SO_4
3,08	3,07	- 0,01	- 0,3	100 mg KBr
3,85	3,86	+ 0,01	+ 0,3	200 mg KBr

phenylphosphoniumbromid nach längerem Stehen ausfallen kann. Man vermeide daher einen erheblichen Reagensüberschuß und filtriere die Lösung bald ab.

Arbeitsvorschrift. Bromwasserstoffsäure Lösungen (1—5% HBr) mit 0,1 bis 1 mg Os/ml, das vollständig als $(\text{OsBr}_6)^{2-}$ vorliegen muß, werden unter starkem Rühren tropfenweise mit einer 0,04 m Reagenslösung gefällt, bis ein geringer Überschuß an Reagens vorliegt. Nach einigen Stunden wird abfiltriert, gewaschen (siehe oben) und bei 110° C getrocknet; $F = 0,14115$.

Tetraphenylarsoniumchlorid. Durch Fällung im Guß entstehen gut filtrierbare, amorphe Niederschläge, die am Glas nicht haften. Ein hoher Gehalt an Neutralsalzen (KBr, Na_2SO_3) verringert die Löslichkeit des Reagenses so stark, daß es nach einigen Stunden in großen Nadeln auskristallisiert. In solchen Fällen muß man nach der Fällung bald filtrieren. Die Auswaagen sind von der Acidität und der Reagensmenge unabhängig, sie entsprechen in 0,5—5%iger HBr-Lösung den zu erwartenden Werten bei einem Reagensgehalt der überstehenden Lösungen von 0,004—0,01 m. Eine Mitfällung von Reagens findet offenbar nicht statt.

Fällt man tropfenweise unter starkem Rühren, so entstehen gut filtrierbare, mit steigender HBr-Konzentration grobkristalliner werdende Niederschläge, die zur Bestimmung ebenfalls brauchbar sind (Tab. 7).

Tabelle 7. Die gravimetrische Os-Bestimmung mit TPA in bromwasserstoffsauren Lösungen

Gegeben mg Os	Gefunden mg Os	Abweichung mg	Fehler ‰	Zusätze
1,54	1,54	$\pm 0,0$	± 0	—
1,54	1,56	$+ 0,02$	$+ 1,3$	—
2,06	2,07	$+ 0,01$	$+ 0,5$	—
2,53	2,52	$- 0,01$	$- 0,4$	—
2,53	2,51	$- 0,02$	$- 0,8$	100 mg KBr
2,99	2,96	$- 0,03$	$- 1,0$	200 mg KBr
2,99	3,01	$+ 0,02$	$+ 0,7$	—
2,99	3,00	$+ 0,01$	$+ 0,3$	—
3,85	3,89	$- 0,04$	$+ 1,0$	—
3,85	3,83	$- 0,02$	$- 0,5$	—
5,98	5,96	$- 0,02$	$- 0,3$	—
8,84	8,86	$+ 0,02$	$+ 0,2$	—
8,84	8,82	$- 0,02$	$- 0,2$	—
11,90	11,83	$- 0,07$	$- 0,6$	—
14,95	15,00	$+ 0,05$	$+ 0,3$	—

Arbeitsvorschrift. Zur bromwasserstoffsauren (0,5–5‰ an HBr) Os-Lösung setzt man tropfenweise 0,04 m TPA-Lösung unter leichtem Umrühren zu. Nach vollständiger Fällung gibt man noch soviel Reagenslösung zu, daß die überstehende Lösung etwa 0,005 m an TPA ist. Nach einigen Stunden filtriert man ab und trocknet bei 110° C. Faktor $F = 0,13252$.

Salzsaure Lösungen. *Benzyltriphenylphosphoniumsalz.* Charakteristisch für dieses Reagens ist seine starke Mitfällung bei der Fällung von $[\text{OsCl}_6]^{2-}$. Alle Fällungen, die in der Kälte erfolgen, geben besonders bei niedrigen Os-Konzentrationen erhebliche Pluswerte. Starkes Rühren bei der Reagenszugabe führt zu besseren Werten (siehe oben, Tab. 4), die aber erst bei höheren Os-Gehalten und geringer HCl-Konzentration einigermaßen befriedigend sind. Eine Erhöhung der Salzsäurekonzentration steigert die Neigung zur Mitfällung, während eine Herabsetzung der Konzentration der Reagenslösung bei der Fällung bessere Werte gibt.

Zu brauchbaren Ergebnissen kommt man, wenn man die Fällung aus warmer Lösung (etwa 50° C) vornimmt, wobei allerdings die Salzsäurekonzentration nicht unter 0,2–0,5 n HCl liegen soll, da sonst leicht eine Hydrolyse der Lösung eintreten kann.

Folgende *Arbeitsvorschrift* hat sich bewährt: Die Os-Lösung mit nicht weniger als 0,5 mg Os/ml, die alles Osmium als $(\text{OsCl}_6)^{2-}$ enthalten muß, wird auf etwa 0,5 n HCl gebracht und nach dem Erwärmen auf 50° C unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 0,04 m Benzyltriphenylphosphoniumchloridlösung gefällt, bis die überstehende Lösung etwa 0,005 m an Reagens ist. Nach vollständiger Fällung setzt man das Rühren noch einige Minuten fort, läßt erkalten und filtriert nach einigen Stunden ab. Faktor $F = 0,17138$.

KCl ist ohne Einfluß auf die Fällung, viel Na_2SO_4 veranlaßt etwas zu hohe Werte.

Einige Beleganalysen nach dieser Arbeitsvorschrift enthält Tab. 8.

Tabelle 8. Die gravimetrische Bestimmung des Osmiums aus salzsauren Lösungen mit Benzyltriphenylphosphoniumchlorid

Gegeben mg Os	Gefunden mg Os	Abweichung mg	Fehler ‰	Zusätze
2,37	2,39	+ 0,02	+ 0,2	—
4,74	4,73	— 0,01	— 0,2	80 mg KCl
4,74	4,79	+ 0,05	+ 1,0	150 mg Na ₂ SO ₄
4,74	4,78	+ 0,04	+ 0,8	—
4,74	4,74	± 0	± 0	—
4,74	4,72	— 0,02	— 0,4	—
4,74	4,78	+ 0,04	+ 0,8	150 mg KCl
4,74	4,76	— 0,02	— 0,4	200 mg NaCl
6,80	6,78	— 0,02	— 0,3	—
6,80	6,80	± 0	± 0	—
7,4	7,33	+ 0,02	+ 0,3	—
7,4	7,15	+ 0,04	+ 0,5	—
9,48	9,43	— 0,05	— 0,5	—
9,48	9,44	— 0,04	— 0,4	—
11,22	11,20	— 0,02	— 0,2	—
15,47	15,49	— 0,02	+ 0,1	—
21,85	21,90	— 0,05	+ 0,2	—

Tetraphenylarsoniumchlorid. Es findet praktisch keine Mitfällung von Reagens statt, die Fällung kann im Guß erfolgen. Die Niederschläge sind gut filtrierbar, kristallin und haften nicht am Glas.

Tabelle 9. Die gravimetrische Bestimmung des Osmiums mit TPA in salzsauren Lösungen

Gegeben mg Os	Gefunden mg Os	Abweichung mg	Fehler ‰	Zusätze
2,05	2,06	+ 0,01	+ 0,5	—
2,05	2,06	+ 0,01	+ 0,5	—
2,05	2,08	+ 0,03	+ 1,5	—
2,05	2,03	— 0,02	— 1,0	—
2,94	2,95	+ 0,01	+ 0,3	60 mg NaCl
2,94	2,97	+ 0,03	+ 1,0	150 mg Na ₂ SO ₄
2,94	2,94	± 0	± 0	30 mg Na ₂ SO ₄
2,94	2,95	+ 0,01	+ 0,3	100 mg KCl
4,74	4,77	+ 0,03	+ 0,6	—
4,74	4,76	+ 0,02	+ 0,4	—
6,80	6,76	— 0,04	— 0,6	—
6,80	6,79	— 0,01	— 0,2	—
6,80	6,80	± 0	± 0	—
6,80	6,73	— 0,07	— 1,0	—
9,48	9,43	— 0,05	— 0,5	—
9,48	9,48	± 0	± 0	—
11,70	11,88	+ 0,12	+ 1,0	—
14,70	14,73	+ 0,03	+ 0,2	—
14,70	14,80	+ 0,10	+ 0,7	—
14,70	14,70	± 0	± 0	—

Arbeitsvorschrift. Die etwa 0,1–1,0 n salzsaure Osmiumlösung mit etwa 0,2 bis 2 mg Os/ml wird unter leichtem Umrühren mit 0,04 m TPA-Lösung gefällt. Nach vollständiger Fällung wird noch soviel Reagens zugesetzt, daß die Lösung etwa 0,01 m an TPA ist. Nach einigen Stunden kann filtriert werden, Waschen und Trocknen wie üblich. Faktor $F = 0,16276$.

Kleinere Gehalte an Neutralsalzen (KCl, NaCl, Na_2SO_4) sind ohne Einfluß auf die Fällung (siehe Tab. 9).

α -Naphtyltriphenylphosphoniumchlorid und Tetraphenylphosphoniumchlorid. Es entstehen flockige, gelbe Niederschläge, die nach einiger Zeit kristallin werden und am Glase haften. Sie sind dann nur schwierig in die Filtertiegel zu überführen.

Die Auswaagen lagen stets zu tief, unabhängig von der Konzentration der Lösung und der Fällungsart. Möglicherweise sind Verunreinigungen der Reagentien oder auch Übersättigungen bei der Fällung für die Minuswerte verantwortlich. Die Fällungsversuche ergaben keine befriedigenden Werte, so daß diese Reagentien zur gravimetrischen Os-Bestimmung nicht empfohlen werden können.

Zusammenfassung

Osmiumhalogenidlösungen bilden mit Phosphonium- und Arsoniumsalzen schwerlösliche Niederschläge. Nach Ermittlung der Löslichkeiten dieser Niederschläge in Abhängigkeit von der Reagens- und Säurekonzentration können die Gebiete einer quantitativen Ausfällung des Osmiums angegeben werden. Die zur Auswaage notwendige Reinheit und stöchiometrische Zusammensetzung der Fällungen wird allerdings nur unter Einhaltung bestimmter Arbeitsvorschriften bei einigen Reagentien erreicht.

Für die Bestimmung des Osmiums in salzsaurer Lösung werden empfohlen: Tetraphenylarsoniumchlorid und Benzyltriphenylphosphoniumchlorid. In bromwasserstoffsaurer Lösung sind geeignet: Tetraphenylarsoniumchlorid und Tetraphenylphosphoniumsalz.

Herrn Prof. Dr. W. GEILMANN danke ich für anregende Diskussionen zum Thema, Herrn Prof. Dr. F. STRASSMANN für die Bereitstellung von radioaktivem Ruthenium und Herrn Prof. Dr. L. HORNER für zahlreiche Phosphoniumsalze.

Literatur

¹ GEILMANN, W., u. R. NEEB: diese Z. **156**, 420 (1957). — ² HORNER, L., u. H. HOFFMANN: Angew. Chem. **68**, 473 (1956). — ³ NEEB, R.: diese Z. **152**, 158 (1956). — ⁴ NEEB, R.: diese Z. **154**, 24 (1957).

Privatdozent Dr. ROLF NEEB, Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität, Mainz, Saarstraße 21

Freie Universität Berlin, Berlin-Dahlem

Über die quantitative Bestimmung von cis- und trans-Buten-(2)-diol-1,4-dibenzoat

Von

R. RIEMSCHEIDER, G. PAULING und W. ERNST

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 19. April 1960)

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über ungesättigte mehrwertige Alkohole* haben wir versucht, die Zusammensetzung von Gemischen aus cis- und trans-Buten-2-diol-1,4-dibenzoat (cis-I, trans-I) auf IR-spektroskopischem Wege zu bestimmen. Es hat sich gezeigt, daß

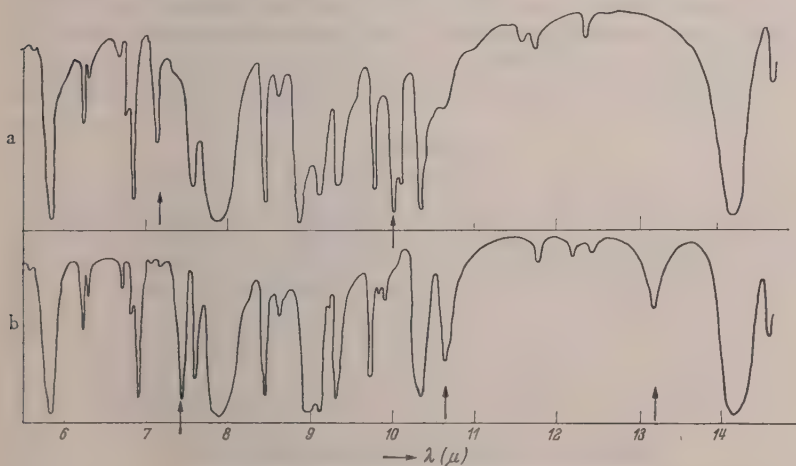


Abb. 1. IR-Spektrum von trans-I (a) und cis-I (b) in KBr

hierfür die bei cis-I auftretende Absorptionsbande bei $7,45\ \mu$ geeignet ist. Zur Kennzeichnung des Isomerengemisches genügt die Vermessung der Probe bei der angegebenen Wellenlänge, wenn reine Substanzgemische vorliegen.

* die wir unter anderem als Ausgangsmaterial zur Synthese von Thiodan und -Analogen verwenden. Vgl. 22. Mitt. der Reihe „Polyhalocyclopentadiene“: 1,4,5,6,7,7-Hexachlorbicyclo-(2,2,1)-hepten-(5)-bishydroxymethylen-(2,3)⁵ und l. c.⁶

trans-Buten-2-diol-1,4 wurde durch Umsetzung von trans-1,4-Dibrombuten-2 zum Diacetat und anschließender Verseifung mit Bariumhydroxyd gewonnen^{3,5}, während reines cis-Diol aus techn. cis-Buten-2-diol-1,4 erhalten werden konnte. Aus den Diolen wurden die entsprechenden Dibenzoate durch Umsetzung mit

Tabelle. *Abhängigkeit der Extinktion von der Zusammensetzung des Isomerengemisches bei $\lambda = 7,45 \mu$*

% cis-I	% trans-I	E
0	100	0,017
20	80	0,080
40	60	0,155
60	40	0,238
80	20	0,332
100	0	0,422

Benzoylchlorid in alkalischem Medium dargestellt. Die Verbindungen wurden dreimal aus Äthanol und einmal aus Lignoïn umkristallisiert. FP: cis-I: 66–67° C; Lit.: 63° C, 65–66° C, 69–70° C^{1,2,7}; trans-I: 101–102° C; Lit.: 99 bis 100° C, 101° C^{2,4}.

Zur Aufstellung einer Eichkurve wurden je 50,0 mg von Mischungen verschiedener Zusammensetzung in 5 ml CS₂ gelöst und in einer NaCl-

Küvette von 1 mm Schichtdicke vermessen. Die Auswertung der Spektren wurde nach dem Grundlinienverfahren durchgeführt. Die hiernach ermittelten Extinktionswerte sind in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Isomerengemisches in der Tabelle zusammengestellt. Die IR-Spektren von cis-I und trans-I zeigt Abb. 1.

Für die Messungen wurde das Gerät der Fa. Perkin Elmer, Modell 21, benutzt. Prisma: NaCl.

Literatur

¹ JOHNSON, A.: J. chem. Soc. [London] **1946**, 1014. — ² MARVEL, C.: J. Amer. chem. Soc. **73**, 1066 (1951). — ³ PREVOST, C.: C. R. Acad. Sci. **183**, 1292 (1926). — ⁴ PREVOST, C.: C. R. Acad. Sci. **198**, 2264 (1934). — ⁵ RIEMSCHEIDER, R., H. GALLERT u. P. ANDRES, Mh. Chem. (im Druck). — ⁶ RIEMSCHEIDER, R. u. H. J. HILSCHER, 14 Mitt., diese Z. **165**, 278 (1959); 21. Mitt., Dtsch. Bund. Pat. 1081 886 vom 2. 5. 1958. — ⁷ VALETTE, A.: Ann. chimica **3**, 644 (1948).

Prof. Dr. R. RIEMSCHEIDER, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Electrometric Titration of Hydrazine with Cerium(IV) Sulphate

By

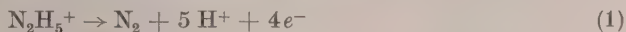
P. V. KRISHNA RAO, I. SUBRAMANYAM and G. GOPALA RAO

With 1 Figure in the Text

(Received May 16, 1960)

Mono-de-electronators like chlorine, bromine and iodine are believed to oxidise hydrazine in acid solution giving only nitrogen according to the equation (1), other monode-electronators like cerium(IV), manganese

(III), iron(III), nickel(III), cobalt(III) and copper(II) oxidise hydrazine according to either of the two following equations:



No hydrazoic acid is believed to be formed by the action of monode-electronators on hydrazine. From the work of HOFMANN and KÜSPERT³, SASTRI, BRAHMAJEE RAO and GOPALA RAO⁵, and HOLST⁴ the reaction between vanadic acid and hydrazine in sulphuric acid medium follows equation (1) giving only nitrogen.

BENRATH and RULAND¹ studied the reaction between hydrazine and excess of ceric sulphate in sulphuric acid medium. From an average of four experiments, they found an yield of 11.22% of N_2 and 12.88% of NH_3 on oxidising 0.2792 g of hydrazine, while equation (2) requires 10.77% of nitrogen and 13.09% of ammonia to be formed. These results indicate that the reaction between hydrazine and ceric sulphate occurs to a large extent according to equation (2) and to a smaller extent according to equation (1). BENRATH and RULAND¹ have also stated that hydrazine sulphate cannot be estimated by direct titration with ceric sulphate since the reaction speed is slow. We have now succeeded in developing a procedure for the direct titration of hydrazine with ceric sulphate.

Experimental

Materials Employed

Hydrazine Sulphate. A decimolar solution of hydrazine sulphate (B. D. H. Analar) is prepared from a known weight of the sample and standardised by the method of DERNBACH and MEHLIG² with a standard solution of ceric sulphate. The strength obtained by the latter method has been found to agree with the strength calculated from the weight within $\pm 0.03\%$. The solution has been found to remain stable for over four months.

Standard Ceric Sulphate Solution. The ceric sulphate solution is prepared from a sample of B. P. cerous oxalate and standardised against Merck's sodium oxalate of guaranteed reagent quality.

Preliminary Experiments

A preliminary study of the reaction between hydrazine and ceric sulphate has been carried out as follows:

5.0 ml of a 0.1 M solution of hydrazine sulphate are mixed with 10.0 ml of 0.1020 N ceric sulphate and 5.0 ml of 10 N sulphuric acid and the mixture diluted to 50 ml. The mixture is allowed to stand for a known interval of time and then treated with an excess of standard ferrous ammonium sulphate and the unreacted ferrous iron determined by titration with 0.1020 N ceric sulphate solution using ferroin as an indicator.

From such experiments, it is found that the reaction goes to completion in about 20 minutes and that one mole hydrazine sulphate requires 1.224 moles of ceric sulphate for complete oxidation. Experiments have

also been made to ascertain the catalytic effect of manganous sulphate and chromium sulphate, 2.0 ml of a 1% solution of the salt being added

to a total volume 50.0 ml of the reaction mixture. The results are presented in Table 1.

Table 1. 0.5 Millimoles of Hydrazine Sulphate + 1.02 Millimoles of Ceric Sulphate in 50 ml
Temp = 28°C

Time of reaction in minutes	Amount of ceric sulphate reacted in millimoles		
	without catalyst	with MnSO_4 as catalyst	with $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ as catalyst
2	0.4080	0.5864	0.5867
5	0.4376	0.6118	0.6224
10	0.4998	0.6118	0.6231
20	0.6120	0.6120	0.6228
30	0.6120	0.6118	0.6223
60	0.6118	0.6120	0.6222

From the results in Table 1, it will be seen that manganous and chromium sulphates exert positive catalytic effects on the reaction at the room temperature. The catalysts, however, do not alter Ce^{IV} -hydrazine ratio.

In another series of experiments, hydrazine sulfate is heated with a known excess of ceric sulphate at the temperature of the boiling water bath for 30 minutes with and without catalyst; the mixture is cooled and the unreacted ceric sulphate determined as described above. In these experiments also, the Ce^{IV} -hydrazine ratio has been found to be nearly the same as in the experiments at the room temperature.

Electrometric Titration of Hydrazine in Sulphuric Acid Solution Using Manganous Sulphate as Catalyst at 50–60°C

5.0 ml of hydrazine sulphate solution is taken in a beaker along with 5.0 ml of 10 N sulphuric acid and the mixture diluted to 50.0 ml. The beaker is heated on an electric hot plate with magnetic stirrer to 50–60°C using a bright platinum gauze electrode as the indicator electrode and a saturated calomel electrode as a reference electrode, the solution is titrated with 0.0802 N ceric sulphate solution.

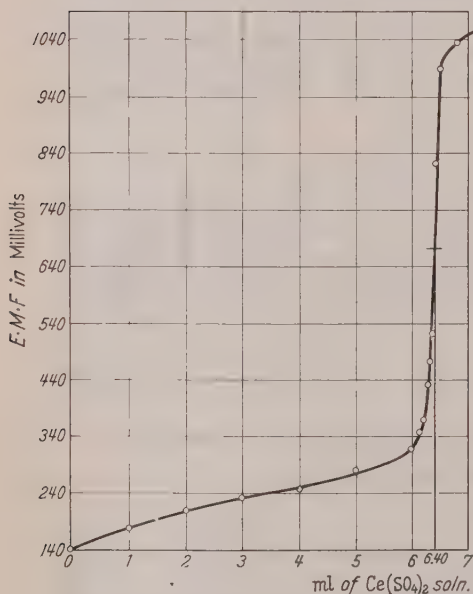


Fig. 1. Electrometric Titration of Hydrazine Sulphate with Ceric Sulphate in 1.0 N Sulphuric Acid Medium; Catalysis by Manganous Sulphate

It has been observed that the potentials attain equilibrium values after waiting for about 150 seconds. When the titrations are conducted at

80°C, the potentials attain steady values after waiting for 120 seconds. If 5.0 ml of 2% manganous sulfate solution is added to the titration mixture, steady potentials are obtained after waiting for only 60 seconds at 50–60°C. By raising the temperature to 80°C no further reduction in the time can be obtained. Moreover, we have also observed that the Ce^{IV} -hydrazine ratio is the same in all the titrations carried out at 50–60°C or 80°C with and without manganous sulphate catalyst. A typical potentiometric titration curve is given in Fig. 1. From Table 2 it will be seen that the Ce^{IV} -hydrazine ratio is 1.016.

Variation of Sulphuric Acid Concentration. We observed that when the overall concentration of sulphuric acid increases beyond 1.5 N the time

required for the attainment of steady potentials increases. This is due to the retardation of the reaction by increasing acid concentration. Moreover, increasing the acid concentration also increases the cerium(IV)-hydrazine ratio, as evidenced by the results in Table 3.

Table 2

Amount of hydrazine sulphate taken in millimoles	Amount of cerium(IV) sulphate consumed	Ratio cerium(IV) hydrazine
0.5000	0.5084	1.016
0.6600	0.6719	1.018
0.7500	0.7642	1.019
1.000	1.013	1.013
1.500	1.526	1.017

mean = 1.016

Table 3

Acid concentration N	Amount of hydrazine sulphate taken in millimoles	Amount of ceric sulphate consumed in millimoles	Ratio cerium(IV)-hydrazine
0.5	0.5000	0.5086	1.017
1.0	0.5000	0.5086	1.017
1.5	0.5000	0.5086	1.017
2.0	0.5000	0.5165	1.033
3.0	0.5000	0.5310	1.061
4.0	0.5000	0.5727	1.143
5.0	0.5000	0.5806	1.161
6.0	0.5000	0.5838	1.168

Use of Chromium(III) Sulphate as Catalyst. Electrometric titrations of hydrazine sulphate in 1 N sulphuric acid have also been carried out by us using 2% chrome alum solution. Chromium(III) appears to be nearly as good as manganous sulphate, with the Ce^{IV} -hydrazine ratio remaining nearly the same.

Recommended Procedure

In view of the above findings we recommend the following procedure for the electrometric titration of hydrazine sulphate in sulphuric acid solution.

About 5 to 10 ml of a decimolar solution of hydrazine sulphate is taken in a titration beaker, and enough sulphuric acid is added to give an overall acidity lying between 0.5 to 1.0 N. 5 ml of 2% manganous sulphate solution is now added and the mixture diluted to 50.0 ml. The solution is heated on an electric hot plate at $50 \pm 5^\circ\text{C}$ and titrated with a standard solution of ceric sulphate, using a platinum gauze electrode as the indicator electrode and a saturated calomel half cell as a reference electrode. During the titration the solution was stirred by a magnetic stirrer. Under these conditions stable potentials are obtained in one minute after the addition of each portion of ceric sulphate.

Table 4

Amount of hydrazine sulphate taken in millimoles	Amount of hydrazine sulphate found in millimoles	Correction factor	Amount of hydrazine sulphate assayed (after correction) in millimoles
0.2500	0.2542	0.984	0.2503
0.5000	0.5084	0.986	0.5007
1.0000	1.0130	0.987	0.9974
1.500	1.5270	0.982	1.5040
Average		0.985	

The inflexion potential is found to be in the neighbourhood of 400 mV per 0.04 ml of about 0.0802 N ceric sulphate solution. Using a bright platinum wire as a reference electrode in place of the gauze electrode

the inflexion potential is found to be 340 mV per 0.04 ml of the same ceric sulphate solution. Results of typical titrations are given in Table 4.

Table 5. *Titration of Hydrazine in 0.01 M Solutions*

Amount of hydrazine sulphate taken in millimoles	Amount of hydrazine sulphate found in millimoles	Amount of hydrazine sulphate assayed after applying the correction factor
0.02500	0.02524	0.02486
0.0500	0.05106	0.05030
0.0750	0.07642	0.07526
0.1000	0.1012	0.09965

We have also carried out titrations of hydrazine in 0.01 M solutions. The inflexion point in such titrations has been

found to be about 200 mV for 0.04 ml of 0.01 N cerium(IV) sulphate solution. Some typical results are given in Table 5.

Conclusion

It will be seen from the results in Table 4, that the electrometric titration procedure now suggested gives accurate values for hydrazine sulphate provided the experimentally obtained values are multiplied, by a correction factor of 0.985. In the procedure now suggested one mole of hydrazine requires 1.016 moles of ceric sulphate; the hydrazine being oxidised mostly to ammonia and nitrogen. The volumetric procedure proposed by DERNBACH and MEHLIG² not only requires the intermediate

use of alkaline ferricyanide but also requires four moles of ceric sulphate for every mole of hydrazine sulphate. The method now proposed has two advantages. Firstly it is a direct procedure and secondly it requires only about one mole of ceric sulphate for every mole of hydrazine sulphate. Although the relation between the amount of cerium(IV) and the amount of hydrazine is not strictly stoichiometric, yet the correction factor has been found to be constant within wide limits of hydrazine concentration and for sulphuric acid concentration varying between 0.5 to 1.5 N. It is obvious that the method now proposed results in a considerable saving of ceric sulphate.

Reverse Titrations. Reverse titrations of ceric sulphate with hydrazine sulphate at 50–60°C in 1.0 N sulphuric acid medium with and without manganous sulphate as catalyst, have shown that although a rapid potentiometric indication of the end-point is possible the ratio of Ce^{IV} -hydrazine varies with the amount of ceric sulphate taken in the titration beaker. Reverse titrations are therefore not recommended.

Summary

1. A procedure has been developed for the determination of hydrazine in sulphuric acid solution by direct electrometric titration with cerium(IV) sulphate at 50–55°C using manganese(II) or chromium(III) sulphate as catalyst. The average Ce^{IV} -hydrazine ratio has been found to be 1.016. If the titre values are multiplied by the average correction factor of 0.985, one gets a correct assay of the hydrazine taken with an error of $\pm 0.2\%$. The method now proposed has two advantages namely (1) that it is a direct procedure not involving the intermediate use of ferricyanide and (2) that the consumption of ceric sulphate is about a quarter of what is required in the existing methods involving the intermediate use of ferricyanide. Even in the direct bromate titration, the consumption of oxidant is four times of what it is in the procedure now recommended.

2. Other catalysts like iodine monochloride (in hydrochloric acid medium) osmic acid, silver sulphate, ferric sulphate and molybdic acid in sulphuric acid medium have been tried without success.

3. Titrations are not possible with a visual indication of the end point by the use of ferroin, *n*-phenyl anthranilic acid or triphenyl methane dyes as internal indicators.

References

- ¹ BENRATH, A., and K. RULAND: *Z. anorg. allgem. Chem.* **114**, 226 (1920). —
- ² DERNBACH, C. J., and J. P. MEHLIG: *Ind. Engng. Chem., anal. Edit.* **14**, 58 (1942). —
- ³ HOFMANN, K. A., and F. KÜSPERT: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **31**, 64 (1898). —
- ⁴ HOLST, G.: *Svenskem. Tidskr.* **43**, 2 (1931); cf. *Z. analyt. Chem.* **89**, 291 (1932). —
- ⁵ SASTRI, M. N., S. BRAHMAJEE RAO and G. GOPALA RAO: *Current Sci.* **19**, 90 (1950).

Prof. G. GOPALA RAO, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. *Internationale Union für reine und angewandte Chemie, Nomenklatur-Kommission für anorganische Chemie. Richtsätze für die Nomenklatur der anorganischen Chemie.* 39 Seiten. Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr. 1959. Preis kart. 3,— DM. (Sonderdruck aus „Chemische Berichte“, Nr. 7/1959).

Die von der I.U.P.A.C. aufgestellten Richtlinien für die anorganische Nomenklatur, die in den offiziellen Sprachen Englisch und Französisch veröffentlicht wurden, sind jetzt unter Leitung von Prof. REMY für den Gebrauch im deutschen Sprachgebiet übersetzt worden. Zum Teil waren dabei bestimmte Anpassungen erforderlich. Es wäre wünschenswert, wenn diese Richtlinien in der chemischen Literatur möglichst weitgehend berücksichtigt würden. Manche Unklarheiten, Irrtümer und Verwechslungen könnten dadurch vermieden werden. F. SCHÄRTL

J. R. MAJER: *Analyst's Pocket Book*. IX, 100 Seiten. Butterworths Scientific Publications 1959. Preis 17 s. 6 d.

Das handliche Tabellenbuch bietet in gedrängter, aber übersichtlicher Form eine Zusammenstellung der Unterlagen, die für die im analytischen Labor vorkommenden Berechnungen gebraucht werden. Es ist sowohl für den Studenten als auch für den im Betriebslabor arbeitenden Analytiker gedacht. Im einzelnen findet man Tabellen über Atomgewichte, Analysenfaktoren (für 43 verschiedene Elemente) und Äquivalentgewichte, Angaben zur Herstellung der wichtigsten Reagentien und Standardlösungen, Zusammenstellungen über die wichtigsten Indikatoren und Pufferlösungen, Löslichkeits- und Dichtetabellen sowie Umrechnungstabellen für englische, amerikanische und metrische Maßeinheiten und schließlich eine fünfstellige Logarithmentafel.

F. SCHÄRTL

G. O. MÜLLER, *Grundlagen der Stöchiometrie*. Zweite, verbesserte Auflage. VIII, 304 Seiten mit 20 Abbildungen. S. Hirzel Verlag, Leipzig 1958. Preis Gzln. 10,— DM.

Das Buch hat durch die Neubearbeitung zur 2. Auflage sehr gewonnen. Das einleitende Kapitel über „Grundbegriffe der Mathematik“ ist nun gestrichen worden¹. Dieses Kapitel war tatsächlich überflüssig, da man die Grundkenntnisse über die elementaren Rechenarten ohnehin bei dem Leserkreis, den das Buch ansprechen will, voraussetzen muß. Das Kapitel „Chemisches Gleichgewicht“ ist um den Abschnitt „Reale Elektrolytlösungen“ bereichert worden, in dem eine gut verständliche Darstellung der Brönstedtschen Theorie gegeben wird. Ebenfalls neu eingefügt ist ein kleineres Kapitel über „Chemische Kinetik“. Hier werden die Begriffe Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung erläutert. Die Übungsaufgaben sind an allen Stellen um einige vermehrt worden. Die Aufgaben sind zum Teil recht einfach und vor allem geeignet, dem völlig Ungeübten eine gewisse Routine zu vermitteln. Das Buch ist dem Studierenden der Chemie zur Erarbeitung der elementarsten Grundlagen des chemischen Rechnens zu empfehlen.

¹ Besprechung der 1. Auflage diese Z. 157, 202 (1957). MARGOT ZIMMERMANN

N. I. BLOK, *Qualitative Analyse*. Deutsche Übersetzung aus dem Russischen, XIII, 574 Seiten mit 59 Abbildungen. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlin 1958. Preis Leinen 36,— DM.

Das vorliegende Buch ist vom Verf. als Lehrbuch für Hochschulen geschrieben worden. Um diesem Zweck auch an deutschen Hochschulen gerecht zu werden, ist bei der Übersetzung die Gruppeneinteilung etwas geändert worden. Sie entspricht nun der bei uns üblichen Einteilung. Ursprünglich erschien die Salzsäuregruppe als Untergruppe der Schwefelwasserstoffgruppe. Die fünfte Gruppe bildeten die thiosalzbildenden Elemente aus der vierten Gruppe. Besonderen Wert hat der Autor darauf gelegt, die analytische Gruppeneinteilung auf das von MENDELEJEV begründete Periodensystem zurückzuführen. So wird denn auch immer wieder auf die Beziehung zwischen Periodensystem, Elektronenanordnung und analytischem Verhalten hingewiesen. In einem kleinen Kapitel über „Spezielle Analysenmethoden“ werden auch die Mikrokristalloskopie, die Tüpfelanalyse und die elektrographischen Analysen behandelt. Die chromatographische Analyse (Säulenchromatographie) ist nur sehr kurz behandelt. Es bleibt abzuwarten, ob diese Übersetzung sich neben den bewährten deutschen Werken einen Platz erobern kann. MARGOT ZIMMERMANN

WILHELM GEILMANN, unter Mitwirkung von WALTRAUD GEBAUHR, geb. GEILMANN: *Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe*. Dritte Auflage. VII, 124 Seiten mit 403 Abbildungen auf 52 Tafeln. Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr. 1960. Preis 20,80 DM.

Die Neuauflage der „Bilder zur qualitativen Mikroanalyse“ weist gegenüber der vor 6 Jahren erschienenen zweiten Auflage¹ stellenweise Verbesserungen und Änderungen im Text auf, jedoch konnte der wesentliche Inhalt unverändert bleiben. Einige Abbildungen wurden durch bessere ersetzt und 2 Bildtafeln, auf denen der Einfluß der Konzentration auf das Kristallbild gezeigt wird, sind neu aufgenommen worden.

Der Bilderatlas wird sich auch weiterhin als wertvolles Hilfsmittel bei der Durchführung und Beurteilung mikroanalytischer Reaktionen bewähren.

¹ Vgl. diese Z. 143, 219 (1954).

F. SCHÄRTL

Spektralanalyse. H. PFUNDT¹ bespricht *die Grundlagen der automatischen spektrographischen Analysenmethoden*. Zur Messung im Gebiet des sichtbaren und ultravioletten Bereichs von 7500—2000 Å gibt es 2 Typen von Geräten: das Quantometer und den Spektro-Lektor. Beim Spektro-Lektor ist nur das Grundelement fest eingestellt, die übrige Programmierung wird auf Schienen festgelegt und kann beliebig verändert werden. Das Grundelement kann mit verhältnismäßig kleinem Zeitaufwand umgewechselt werden. Das Quantometer dagegen hat für jedes zu untersuchende Element einen festgestellten Sekundärelektronenvervielfacher und ist von vornherein auf ein bestimmtes analytisches Programm festgelegt. Diesem Nachteil steht aber der große Vorteil gegenüber, daß alle Elemente gleichzeitig erfaßt werden, während beim Spektro-Lektor alle Elemente nacheinander abgetastet werden müssen. Mit dem Quantometer dauert eine Analyse 40 sec, während in derselben Zeit mit dem Spektro-Lektor nur 2 Elemente vermessen werden können. Besonders zu beachten ist die große Temperaturempfindlichkeit der Apparaturen. Bei einer Temperaturänderung bis zu nur 3° C können die Analysenergebnisse bis zu 300% verändert werden. 80% der Störungen, die beim Quantometer auftreten, sind deshalb bei einer ungenügenden Klimatisierung zu suchen. — Im Bereich von 20—1,0 Å werden *Röntgenspektren* gemessen. Heute wird hauptsächlich die nichtfokussierende röntgenoptische Anordnung gewählt. Als Detektor ist der Geiger-Müller-Zähler von den Proportional- und

Scintillationszählern abgelöst worden, die eine sehr viel kleinere Totzeit haben (2 bzw. 1 μsec gegenüber 270 μsec). Eine Vollanalyse mit der Röntgenfluoreszenzmethode dauert 15–20 min. Wenn nur Einzelelemente zu bestimmen sind oder ihre Größenordnung bekannt ist, genügen 8–10 min. Die Nachweisempfindlichkeit ist für Elemente mit Atomnummern zwischen 20 und 40 am größten und beträgt 1–10 ppm.

¹ Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **13**, 110–117 (1960). MARGOT ZIMMERMANN

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit bei Spektralanalysen von Mineralen benutzen E. A. SERGEEV, L. S. MARGOLIN, P. A. STEPANOV, M. V. BELOBRAGINA und N. A. ŽUKOVA¹ die chemisch-thermische Anreicherungsmethode, wobei entweder die Elemente selbst oder deren Oxyde erhalten werden, sofern es sich nicht um leicht verdampfbare Substanzen handelt. Das Erhitzen der Probe vollzieht sich während der Aufnahme des Spektrums in einer zylinderförmigen Kohlenröhre (Widerstandsheizung), die gleichzeitig als Elektrode beim Abfunken im Bogen dient. Eine erhöhte Empfindlichkeit erreicht man, wenn man die Probe gänzlich verdampft und deren Kondensat abfunkt. Als Codestillat (Träger) dient oft CdS. Man kann noch 10 $^{60}\%$ Ag, Bi, 10 $^{50}\%$ Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, 10 $^{40}\%$ Zn, As, Te bestimmen.

¹ Zavodskaja Laborat. **25**, 1455–1457 (1959) [Russisch]. Gesamtstaatl. Forsch.-inst. f. Trennverfahren (UdSSR). O. GAUTSCH

V. D. PISAREV und N. P. VASILEV¹ beschreiben die *Spektralanalyse von Lösungen mit einem Steelometer*. Die mit einem Zerstäuber erhaltenen Lösungströpfchen werden in den Zwischenraum der Kohlenelektroden eingeblasen (~ 1 ml/min bei 0,15 Atm. Stickstoffdruck). Im übrigen weicht das Verfahren von den gebräuchlichen nicht ab. Arbeitsbedingungen und Konzentrationsempfindlichkeiten werden bis in Einzelheiten gehend angegeben.

¹ Zavodskaja Laborat. **25**, 1454–1455 (1959) [Russisch]. Inst. d. sowjet. Kooperativhandels, Novosibirsk. O. GAUTSCH

Bei der quantitativen Spektralanalyse von Erzen führen JA. D. RAJCHBAUM und M. A. LUŽNOVA¹ die Probe durch einen Luftstrahl in den Bogen ein. Die Vorteile dieser Methode hinsichtlich der Reproduzierbarkeit von Spektren bei Substanzen mit kleinem und großem Dampfdruck werden an Hand von theoretischen Überlegungen, zahlreichen Diagrammen und einer Tabelle erläutert. Es wird darauf hingewiesen, daß die Korngröße der zu analysierenden Probe eine besondere Rolle spielt.

¹ Zavodskaja Laborat. **25**, 1449–1453 (1959) [Russisch]. Staatsinst. f. seltene Metalle, Irkutsk (UdSSR). O. GAUTSCH

Dampf-Flüssig-Verteilungschromatographie. An Stelle des üblichen inerten Trägergases benutzen R. S. PORTER und J. F. JOHNSON¹ beigaschromatographischen Trennungen den *Dampf der als stationäre Phase dienenden Flüssigkeit zum Substanztransport in der Trennsäule*. Die Verf. nehmen diese Untersuchungen in der früher beschriebenen Anordnung zur *Kreislauf-Gaschromatographie*² vor. Die angegebenen Beispiele (*Trennung von Diäthyläther und Ameisensäuremethylester sowie von 4-Methylpenten-1 und n-Pentan mit Furan als stationärer Phase und als Trägergas, Trennung von 4-Methylpenten-1 und n-Pentan sowie von Methyläthylketon und 2,2,3-Trimethylbutan mit Ameisensäuremethylester als stationärer Phase und als Trägergas*) lassen gute Trennwirkungen erkennen. Nach 5–10 maligem Substanz-

umlauf sind die Komponenten der zugeführten Gemische gleichmäßig über die Säure verteilt. Mehrfache Substanzzufuhr verändert die Säulencharakteristik nicht merklich.

¹ Nature (London) **184**, Suppl. 13, 978—979 (1959). Calif. Res. Corp., Richmond, Calif. (USA). — ² PORTER, R. S., u. J. F. JOHNSON: Nature (London) **183**, 391 (1959); vgl. diese Z. **169**, 361 (1959).
H. HARTKAMP

Papierchromatographie. J. C. GIDDINGS und R. A. KELLER¹ geben eine Übersicht über theoretische und experimentelle Arbeiten zur Frage des *Zusammenhanges von Fleckengröße bzw. Zonenlänge mit dem Gehalt an Substanz* in der quantitativen Papierchromatographie und diskutieren eine Modellvorstellung, in der berücksichtigt wird, daß die Diffusion in der Strömungsrichtung und senkrecht dazu auf Grund der Verteilungsvorgänge verschiedene Koeffizienten besitzt, nach der sich aber ableiten läßt, daß die Fleckengröße dem Logarithmus des Gehalts direkt proportional sein muß und daß die Zonenlänge (bei Aufgeben der Substanz als Querstrich) der Wurzel des Logarithmus des Zonengehaltes proportional ist, wie auch verschiedentlich in der Literatur festgestellt wurde. Es werden auch Beziehungen angegeben, die für das Anwachsen von Fleckengröße und Zonenlänge mit der Zeit anwendbar sind.

¹ J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 626—633 (1959). Univ. Utah, Salt Lake City, u. Univ. Arizona, Tucson (USA).
K. CRUSE

G. G. BLAKE¹ hat eine elektrostatische Entladungsmethode zur schnellen *Bestimmung des Gehaltes von Zonen und Flecken in der Papierchromatographie* angegeben. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß ein Kondensator über eine Meßstrecke entladen wird, die aus dem Eluat des Fleckens besteht (3 mm-Rohr mit 2 eingeschmolzenen 3 cm langen Drahtelektroden in 3 cm Abstand). Der bei Einschalten der Entladung an einem stark gedämpften Spiegelgalvanometer gemessene Ausschlag ist das Maß, welches in logarithmischer Auftragung dem Gehalt von *CuCl₂-Lösungen* von 0,039—0,533 mg/ml linear proportional ist. Die Empfindlichkeit der Methode reicht z. B. auch zur *Reinheitsbestimmung von Wässern* aus, da dest. Wasser einen Ausschlag von 1,7, Leitungswasser von 18,2 Skalenteilen bewirkt. Die Methode hat sich auch zur Kontrolle der über die gesamte Fläche gleichmäßigen Aufnahme von Lösungen in Filtrierpapier bewährt (Untersuchung von Ausschnitten).

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 545—548 (1959). Univ. Sidney (Australien).
K. CRUSE

Ein Densitometer zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen wird von B. M. JOHNSTONE und G. P. BRINER¹ beschrieben. Als Lichtquelle dient eine Leuchtstofflampe, die wegen ihrer geringen Wärmeabstrahlung dicht unter dem Papierchromatogramm angebracht werden kann, so daß die zu vermessenden Chromatogramme nicht mit Dimethylphthalat oder ähnlichem transparent gemacht zu werden brauchen. Das Licht dieser Lampe beleuchtet eine unter dem Lampengehäuse angebrachte Vergleichsphotozelle. Über der Lampe wird mittels Schienen und Rollen das Chromatogramm geführt. Das hindurchdringende Licht fällt auf die Meßphotozelle (wirksame Länge 25 mm), deren Gehäuse ebenso wie das der Vergleichsphotozelle aus zwei koaxialen, gegeneinander drehbaren Zylindern besteht, die mit Längsschlitzen von 4 mm Breite versehen sind. Die von beiden Photozellen herrührenden Photoströme werden durch Verstellen der Spalte grob abgeglichen, einer Brückenschaltung zugeführt und im nachgeschalteten Verstärker (Schaltbild im Original) mit einer Hilfsspannung fein abgeglichen. Dieser Abgleich

wird an einer substanzfreien Stelle des Chromatogramms vorgenommen. Den Papiertransport übernimmt das Registriergerät, dessen Registrierstreifen an das Chromatogramm angeheftet wird und durch die Rückseite des Schreibers auf die Arbeitsbühne des Densitometers geführt wird. Beim Durchgang eines farbigen Substanzfleckens wird eine der Farbtiefe und Flächengröße entsprechende Bande registriert. Die Verf. berichten über die Anwendung des Gerätes bei *Aminosäure-chromatogrammen*, bei denen ein innerhalb der Meßgenauigkeit (3%) linearer Zusammenhang zwischen log Konzentration und log Bandenfläche gefunden wurde, sowie über seine Anwendung bei *Stärke-* und *Proteinelektrophogrammen*.

¹ J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 513—518 (1959). Univ. Melbourne (Australien).

H. HARTKAMP

Elektrophorese. Z. JAKOVAC und M. LEDERER¹ haben in einer kurzen Mitteilung zur *Papierelektrophorese von amphoteren Elementen* in alkalischer Lösung besonders hervorgehoben, daß die Wanderung der Ionen zum Teil entscheidend durch eine Komplexbildung mit der Cellulose bestimmt sein kann. In Testversuchen bei Elektrophorese auf Whatman-Papier Nr. 1 in 1 n Kalilauge (A), in 1 n Kalilauge mit 1% Glycerin (B), auf Whatman-Glasfaserpapier in 1 n Kalilauge (C) und unter den gleichen Bedingungen bei Zusatz von 1% Glycerin (D) werden auf 30 cm langem Papier bei Elektrolyse mit 250 V über 2 Std folgende Relativwerte erhalten:

	A	B	C	D		A	B	C	D
Bi	0	0	0	22	Al	30	53	—	53
Pb	0	4	37	34	Sn	28	25	—	62
Cu	0	0	0	42	Sb	—	0	—	22
Zn	61	72	—	72	Po	0	—	—	0

Bi wandert also nur auf Glasfaser als Glycerinkomplex, Pb hingegen als anionisches Plumbit, das auf Cellulose komplex gebunden wird. Die Ergebnisse für Zn, Al und Sn sprechen wiederum für Bildung eines nur schwachen Komplexes mit Cellulose und eines stärkeren mit Glycerin.

¹ J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 658—659 (1959). Inst. Radium, Paris (Frankreich).

K. CRUSE

Eine neue Technik zur Agarelektrophorese gibt R. J. WIEME¹ an. Die Agarlösung in Veronalpuffer (pH 8,4, Ionenstärke 0,05) wird heiß in eine Petri-Schale gegossen. Auf eine dünne Schicht Gel am Boden der Schale werden Objektträger gelegt und so mit eingegossen. Nach einem Tag werden die Platten ausgeschnitten und mit einem Schlitz zur Probenaufgabe versehen. Der Schlitz soll für 1—3 µl Lösung etwa 5 mm lang sein, sonst entsprechend länger oder kürzer. Kleine Gewebestückchen können direkt in den Schlitz gegeben werden. Die Agarplatten werden umgekehrt als Brücke auf 2 Agarblöcke gelegt. An die Agarblöcke schließen sich nach außen hin Behälter mit Pufferlösung an, in die die Platinelektroden eintauchen. Der Mittelraum unter der Agarplatte ist mit Petroläther (25—70° C) gefüllt. In 25 min wird bei 25—35 Milliamp. und 130—150 V eine gute Trennung erreicht. Die Agarblöcke und die übrige Apparatur können wieder verwendet werden. Die Agarplatten werden 30 min in 5%ige Essigsäure in 70%igem Äthanol getaucht, dann mit Filterpapier bedeckt und bei 37° C getrocknet. Die gut trockenen Platten werden zur Anfärbung 1 Std in eine wäßrige Lösung aus 0,5 g Amidoschwarz (Bayer), 5,0 g HgCl₂ und 5,0 ml Essigsäure in 100 ml gelegt. Der Untergrund wird in 5%iger wäßriger Essigsäure entfärbt. Dann wird die Platte in Toluol geklärt und in üblicher Weise mit Clarit behandelt. — Zur *quantitativen Bestimmung* werden die Platten in einem Eppendorf-Photometer photometriert. Es

werden verschiedene *pathologische Seren* untersucht. Beim *Albumin* liegen die gefundenen Werte zu hoch, bessere Werte werden mit Nigroin als Anfärbemittel erhalten.

¹ Clin. chim. Acta (Amsterdam) 4, 317—321 (1959). Lab. Med. clin., Univ. Ghent (Belgien).
MARGOT ZIMMERMANN

R. J. WIEME¹ weist auf die *Verfeinerung in der Fraktionierungstechnik bei Anwendung der Agar-Elektrophorese* hin. Aus früheren Messungen² wird dabei als besonders wesentlich hervorgehoben, daß die Substanz als sehr feiner Strich aufgegeben werden soll, daß etwa 20 V/cm am besten geeignet sind, daß sich Petroläther als Kühlflüssigkeit besonders eignet und daß die Elektroden über möglichst große Agarblöcke angeschlossen werden sollen, um elektroosmotische Effekte möglichst auszuschalten. Die Anwendung der Agar-Elektrophorese auf komplexe Eiweißgemische, auf die Untersuchung der Hämolymphe von Insekten in kleinsten Mengen, auf die Serumanalyse (bis zu 14 Fraktionen) und die Bedeutung der Methode bei klinischen Untersuchungen, auch die Bedeutung der Enzym-Elektrophorese (Bestimmung der Aktivitäten) werden kurz erörtert.

¹ Chem. Weekbl. 55, 694—695 (1959) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Ghent (Belgien). — ² WIEME, R. J.: Clin. chim. Acta 4, 317 (1959); vgl. das vorstehende Referat.
K. CRUSE

Über Prinzip, Entwicklung und Anwendung der zweidimensionalen Elektrophorese haben H. PEETERS und P. VUYLSTEKE¹ berichtet. Der Bericht stützt sich hauptsächlich auf eigene Arbeiten².

¹ Chem. Weekbl. 55, 703 (1959). — ² PEETERS, H., P. VUYLSTEKE u. R. NOE: IV. Colloquium Bruges, De Tempel, Brugge, 1956, 177, 231 und V. Colloquium Bruges, Elsevier, Amsterdam, 1958, 159; ferner PEETERS, H., u. P. VUYLSTEKE: VI. Colloquium Bruges, Elsevier, Amsterdam 1959, 53, 115.

K. CRUSE

Coulometrie. E. L. ECKFELDT¹ berichtet über *Versuche zur Anwendung der Coulometrie auf die laufende analytische Kontrolle an elektrisch oxydierbarer oder reduzierbarer Substanz* in einer Durchflußzelle, also beiströmenden Lösungen, deren Gehalt bei 100%iger Stromausbeute aus der Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit (l/sec) berechnet werden kann, wenn die *Arbeitselektrode auf bestimmtem Potential* (dem jeweiligen Redoxpotential) gehalten wird. Die Konstruktion der Meßzelle ist aus Abb. 1 und Abb. 2 ersichtlich: Die Goldelektrode teilt den Raum der Meßzelle in etwa 0,4 mm tiefe und 6 mm breite Gänge, die in ihrer gesamten

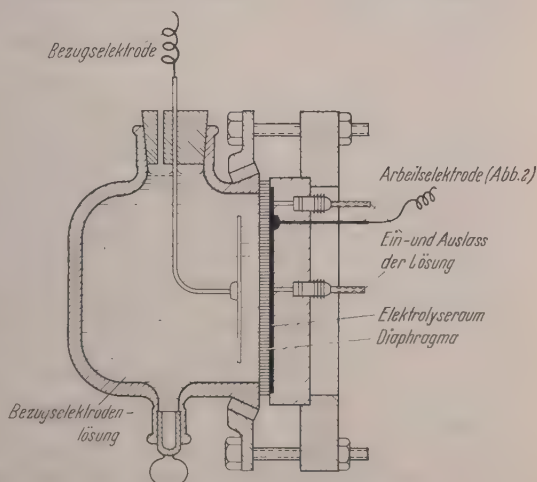


Abb. 1. Meßzelle nach ECKFELDT

Meßzelle in etwa 0,4 mm tiefe und 6 mm breite Gänge, die in ihrer gesamten

Ausdehnung an ein Glassinterdiaphragma als Verbindung zur Silber-Bezugselektrode angrenzen. Letztere wird elektrolytisch chloriert und taucht in 2 n Kaliumchloridlösung. Die 38 cm² große Goldelektrode ist in Kunststoff (Hysol 6000 PR plastic) eingelassen, dessen Oberfläche anschließend durch Einkerbungen aufgeraut ist.



Abb. 2. Labyrinthelektrode nach ECKFELDT

Die Zelle faßt 1,5 ml Lösung. Konstruktion und Inbetriebnahme der Zelle, vor allem die ausreichende Reinigung, sind sehr ausführlich beschrieben, ebenso Versuche zur Bestimmung der Stromspannungskurven in dieser Zelle für Wasser und Blindlösungen, ferner für schwefelsaure und rein wäßrige Kaliumjodidlösung und für Jodlösungen, die in einer vorgeschalteten besonders beschriebenen Generatorzelle hergestellt wurden. Bei Durchflußgeschwindigkeiten bis zu 4 ml/min sind Eichkurven für die Abhängigkeit des Zellstromes in Jodlösungen von der Strömungsgeschwindigkeit angegeben. Bei Jodgehalten von $0,5-2,0 \cdot 10^{-4}$ n sind beide

Größen bis zu etwa 1 ml/min streng proportional (gemessen bei +0,69 V). Bei -0,82 V Zellspannung wird die gleiche Abhängigkeit auch für die Sauerstoffbestimmung in mit Luft gesätt. Lösungen festgestellt. Speziell bei der Jodbestimmung ist ein zusätzliches „Rühren“ der Lösung erforderlich. Es wird durch einen Magnet-Pulsator (60 Hz) über eine Teflon-Membran bewirkt. Auch diese Vorrichtung ist ausführlich beschrieben. Die Ansprechgeschwindigkeit der Zelle liegt bei Umschalten auf eine neue Lösungsart bei nur 2 min für eine Strömung von 1,83 ml/min. Die Stromausbeute liegt in der Regel über 97% (mit Magnet-Pulsator).

¹ *Analyt. Chemistry* **31**, 1453–1460 (1959). Leeds & Northrup Co., Philadelphia, Pa. (USA). K. CRUSE

S. W. FELDBERG und C. E. BRICKER¹ haben bei coulometrischen Titrationen von Basen in wäßrigen und in wasserfreien Lösungen Ionenaustauscher als Membran zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum verwendet und über dabei gesammelte Erfahrungen berichtet. Verwendet wird Kationenaustauscher CR-61A in Form etwa 0,6 mm starker Membranen von etwa 20 mm Durchmesser (an Stelle einer Glasfritte), mittels welcher der Anodenraum mit Generator- und Bezugs-Elektrode abgetrennt und in dem die Base mit etwa 20 Milliamp. bei konstanter Stromstärke titriert wird. Der Äquivalenzpunkt wird an einer Glaselektrodenkette abgelesen. Wird in 0,25 m Kaliumsulfatlösung (bei wasserfreien Lösungen Natriumperchloratlösung) und unter Stickstoff titriert, so lassen sich 0,1–0,6 ml 0,1 n Natronlauge in 100 ml auf $\pm 0,16\%$ genau analysieren, obwohl die Membranen nicht 100%ig selektiv-permeabel sind. Als besonderer Vorteil wird hervorgehoben, daß sich hydrostatische Druckunterschiede so gut wie überhaupt nicht auswirken. In wäßriger Lösung sind Basen mit $pK > 4$ wegen zu starken H^+ -Austauschs bei pH -Werten unter 6 nicht titrierbar; die Titration von Natriumcarbonat bzw. von Natriumacetat läßt sich jedoch in Methanol bzw. in G-H-Lösung (Glykol-Isopropylalkohol-Gemisch 1:1) mit Natriumperchlorat (0,5 m) als Leitsalz auf 0,8% genau ausführen. Die Stabilität der Membranen in Wasser oder Methanol ist sehr gut, in H-G-Lösung tritt Entfärbung ein.

¹ *Analyt. Chemistry* **31**, 1852–1854 (1959). Princeton Univ., Princeton, N. J. (USA). K. CRUSE

Die coulometrische Erzeugung von Wasserstoffionen zur coulometrischen Titration von Basen in wasserfreier Essigsäure gelingt nach W. B. MATHER jr. und F. C. ANSON¹ mit 100%iger Stromausbeute, wenn Essigsäure in einem Überschuß von Essigsäureanhydrid (Gemisch 1:6) an einer Goldamalgamelektrode (5 cm²) oder besser noch an einer Quecksilberbodenelektrode von 20 cm² Oberfläche als Anode (gegen eine durch Glasfritte getrennte Platinelektrode) elektrolysiert wird. Die mit Natriumperchlorat (0,1 F) als Leitsalz versetzte Lösung wird dann unter Bildung von Quecksilber(I)-acetat, welches ausfällt, sauer. Der Fortschritt der Titration von Kaliumhydrogenphthalat und von Natriumacetat wird an der Glaselektrode potentiometrisch gegen eine Quecksilberacetat-Elektrode gemessen. Letztere ist in wasserfreier Essigsäure angesetzt, mit Natriumperchlorat gesättigt und mit einer Natriumperchloratbrücke in Eisessig angeschlossen. Wegen basischer Verunreinigungen der Lösungsmittel muß eine Blindtitration vorgeschaltet werden. $3 \cdot 10^{-7}$ Äquivalente in 90 ml lassen sich noch titrieren; wegen zu langsamer Potentialeinstellung an der Glaselektrode liegt die obere Grenze bei $3 \cdot 10^{-4}$ Äquivalenten in 90 ml. Es wird am besten mit Stromdichten von 0,2–2,0 Milliamp./cm² gearbeitet. Der Fehler liegt bei Beleganalysen nicht über 0,1% für $2,8 \cdot 10^{-6}$ bis $3,33 \cdot 10^{-4}$ Äquivalent Base. An einer Platingeneratorelektrode sind Stromausbeuten über 95% nicht erzielbar.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 468–473 (1959). Inst. Technol., Pasadena, Calif. (USA). K. CRUSE

R. G. SELIM und J. J. LINGANE¹ haben die coulometrische Titration mit elektrolytisch oxydierter Manganlösung nach P. TUTUNDŽIĆ und S. MLADENOVIĆ² einer eingehenden spektrophotometrischen Untersuchung unterzogen und dabei festgestellt, daß die elektrolitische Oxydation von Mangansulfat in höher konzentrierter Schwefelsäure (> 1,8 m) nicht zu Permanganat sondern zu Mn³⁺ erfolgt, welches in Mn²⁺ und Mn⁴⁺ disproportioniert. Die Gleichgewichtskonstante hierfür wird für 4–7 m Schwefelsäurelösung zu 10^{-3} bis 10^{-4} erhalten. — Eingehende Messungen zur Stromausbeute bei der elektrolitischen Erzeugung von Mn³⁺ in Schwefelsäure (Bestimmung durch Rücktitration mit elektrolytisch erzeugtem FeII aus 0,025 m FeIII-Lösung bei amperometrischer Endpunktsanzeige an der rotierenden Platinelektrode bei +1,1 bis 1,2 V) bei 0,5 V (gegen die Normal-Wasserstoffelektrode) liefern als optimale Bedingungen Verwendung von 2–7 m Schwefelsäure, einer Stromdichte von 1–4 Milliamp./cm² und hoher MnII-Konzentration (> 0,2 m). Verwendet wird eine runde Platinfolie (10,7 cm²) als Generatorelektrode, die direkt unter dem Glassinterdiaphragma angebracht ist, welches die Hilfelektrode (2 cm² Platinfolie) in Schwefelsäure abschließt. Die Lösung wird während der gesamten Titration mit Stickstoff begast und gerührt. Zur Amperometrie wird die rotierende Platinelektrode (0,5 × 10 mm, 780 U/min) gegen eine Quecksilbersulfatelektrode in 6,3 m Schwefelsäure mit 6,3 m Schwefelsäure als Elektrolytbrücke geschaltet.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 536–544 (1959). Harvard Univ., Cambridge, Mass. (USA). — ² Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 382 (1955); vgl. diese Z. **148**, 121 (1955/56). K. CRUSE

Die polarographische Analyse in der organischen Chemie hat M. P. SOUCHAY¹ in einem umfassenden Übersichtsreferat behandelt. Ausgehend vom Zusammenhang der Polarisationskurven mit Reduktionen und Oxydationen an reversiblen und irreversiblen Systemen wird die qualitative und quantitative Analyse (auch von Depolarisatorgemischen) behandelt, ferner werden Apparatur und Meßzelle beschrieben und auf analytische Anwendungen wird eingegangen, z. B. auch auf die

Anwendung zu *Strukturbestimmungen* und zur *Spurenanalyse*. Auch Reaktionsmechanismen und die *Analyse in nichtwässriger Lösung* sind an Beispielen erörtert. Schließlich werden noch *Diffusionsstufen*, *kinetische* und *katalytische Stufen*, die Bestimmung der *Elektronigkeit* der Elektrodenreaktion, die Aufnahme von $di/dE = f(E)$ -Polarogrammen, und die *Amperometrie* an der Quecksilbertropfelektrode und an der Platinelektrode besprochen (77 Literaturzitate).

¹ Chim. analytique **41**, 445—455 u. 471—476 (1959). Fac. Sci., Paris (Frankreich).

K. CRUSE

Chromatopolarographie. Im Anschluß an frühere Arbeiten¹ untersuchen W. KEMULA und D. SYBILSKA² die Möglichkeit der Anwendung der Chromatopolarographie zur *Trennung und Bestimmung von Nitroalkanen*. Die Versuche zeigen, daß die Trennung der ersten 6 Mononitroparaffine (Mononitro-methan, -äthan, -propan, -n-butan, -n-pentan, -n-hexan) und auch der Gemische dieser Mononitro-derivate mit 1,2-Dinitroäthan und 1,3-Dinitropropan mit gutem Erfolg gelingt. Die orientierenden Versuche über die Trennung der mononitroaliphatischen Isomere führten bisher zu keinem positiven Resultat. — *Arbeitsweise.* Alle Versuche wurden in der schon früher beschriebenen Apparatur³ ausgeführt. Zur Registrierung der Intensität der Diffusionsströme diente der Mikropolarograph von HEYROVSKÝ; die zu analysierenden Lösungen wurden ohne Entlüftung bei Raumtemperatur verarbeitet. — Zur Trennung der Mononitroparaffine eignet sich am besten das System n-Heptan (stationäre Phase)-Wasser bzw. wässrige Lösungen von Methanol oder Äthanol (mobile Phase). Als Träger für die stationäre Phase hat sich das früher² beschriebene Gummipulver bewährt. Als polarographischer Grundlektrolyt werden in die mobile Phase H_2SO_4 - bzw. KJ-Lösungen mit oder ohne Zugabe von Phosphatpufferlösung nach SØRENSEN (pH 6.8) eingeführt; die komplette mobile Phase und die stationäre Phase werden gegenseitig abgesättigt. Die eigentliche Trennung kann auf 2 Wegen vorgenommen werden. Einerseits können das System der Phasen und die Arbeitsbedingungen so gewählt werden, daß an einer Säule in kurzer Zeit die völlige gegenseitige Auftrennung von Nitromethan, Nitroäthan und 1-Nitropropan erreicht wird (stationäre Phase: n-Heptan; mobile Phase: Wasser; Grundlektrolyt: Phosphatpuffer von pH 6.8 + 0,2 m KCl; Säulenhöhe 370 mm; Säulendurchmesser 6 mm; Strömungsgeschwindigkeit des Eluats 10 ml/Std), wonach das Auffangen des Eluats unterbrochen wird; die völlige gegenseitige Auftrennung von 1-Nitrobutan, 1-Nitropentan und 1-Nitrohexan wird an einer anderen Säule erzielt (stationäre Phase: n-Heptan; mobile Phase: 50%iges wässriges Äthanol; Grundlektrolyt: wie oben; Säulenhöhe 200 mm; Säulendurchmesser 6 mm; Strömungsgeschwindigkeit des Eluats 6 ml/Std), wobei auf die Auftrennung der ersten 3 Nitroparaffine (Nitromethan, Nitroäthan, 1-Nitropropan) verzichtet wird. Andererseits kann die Aufgabe so gelöst werden, daß man die Trennung nur an einer Säule von 350 mm Höhe und 6 mm Durchmesser (Strömungsgeschwindigkeit 7 ml/Std), jedoch bei fortschreitend sich ändernder Zusammensetzung der mobilen Phase (Wasser $\rightarrow$ 50%iges wässriges Methanol $\rightarrow$ 70%iges wässriges Methanol; Grundlektrolyt: in allen Fällen 0,1 n H_2SO_4 + 0,1 n KJ) vornimmt. Im Verlauf dieses Trennungsvorgangs muß man jedoch mit einer entsprechenden fortschreitenden Änderung der Lage der Null-Linie am Chromatopolarogramm rechnen. — Die verhältnismäßig beste Auftrennung der Mono- und Dinitroalkane wird an einer Säule erreicht, die als Träger für die stationäre Phase das bei 60° C gequollene Celluloseacetat trägt; das dafür benutzte System der Phasen besteht aus n-Butanol (stationäre Phase) und Wasser (mobile Phase), als Grundlektrolyt wird die 0,5 m KCl-Lösung verwendet (Säulenhöhe 150 mm, Säulendurchmesser 6 mm, Strömungsgeschwindigkeit 10 ml/Std); Komponenten erscheinen im Eluat in der Reihenfolge: 1,2-Dinitroäthan, Nitromethan, Nitroäthan, Nitropropan + 1,3-

Dinitropropan. — Zur quantitativen Ermittlung wurden die früher beschriebenen Methoden¹ überprüft. Um die gerade Proportionalität zwischen der Konzentration der Komponenten und der Intensität des registrierten Diffusionsstroms zu erhalten, wurde als Grundelektrolyt bei den quantitativen Analysen das Gemisch von Phosphatpufferlösung (pH 6,8) — 0,2 m KCl-Lösung benutzt. Die erzielten Ergebnisse zeigen, daß die Frontalmethode die genauesten Resultate bringt, ihre Anwendung jedoch nur auf die ersten 3—4 Glieder der studierten homologen Reihe beschränkt ist; für 1-Nitropentan ergeben sich bereits relative Fehler von $\pm 5\%$. — Die Elutionsmethode eignet sich zur Analyse der Mehrkomponentensysteme besser, obwohl ihre Resultate besonders für die ersten Glieder der homologen Reihe nur mit einem bis $\pm 5\%$ igen relativen Fehler reproduzierbar sind. In allen Fällen beträgt die für die quantitative Analyse benötigte Ausgangsmenge jeder zu untersuchenden Komponente etwa 0,2—0,8 mg/ml.

H. BUCHOWSKI und W. PAWŁOWSKI¹ haben für die *chromatopolarographische Trennung von Nitranilinen*⁵ ein verbessertes Phasensystem gefunden, mit dem die Trennung in ungefähr 1 Std durchgeführt werden kann. Stationäre Phase ist ein Chloroform-Acetongemisch (im Gewichtsverhältnis 3:1), mobile Phase ist 3%ige wäßrige Schwefelsäure; als Träger für die stationäre Phase dient Gummipulver, das mit der angeführten stationären Phase gequollen wird; das optimale Verhältnis der Menge des Trägers zu dem Volumen der stationären Phase beträgt 1:3. Die drei isomeren Mononitraniline erscheinen dann in der Reihenfolge: m-Nitranilin, p-Nitranilin, o-Nitranilin (Säulenhöhe 4 cm, Strömungsgeschwindigkeit des Eluats 10 ml/Std), wobei die gegenseitige Abtrennung der beiden erstgenannten Isomere völlig gelingt. — Falls anstatt der angesäuerten mobilen Phase nur reines Wasser bzw. nur die 0,1 n KCl-Lösung zum Eluieren benutzt wird, ist die Trennung unvollkommen und auch die ersten zwei Isomere treten in umgekehrter Reihenfolge auf.

Zur *quantitativen Bestimmung der getrennten isomeren Mononitraniline*, haben H. BUCHOWSKI und W. PAWŁOWSKI⁶ die Frontalmethode angewendet. Bei dieser Methodik ist es notwendig, besonders die Arbeitsparameter der Trennsäule (d. h. das Verhältnis der Menge des Trägers zu dem Volumen der stationären Phase und weiter auch die Strömungsgeschwindigkeit des Eluats) möglichst gleich zu halten, um die Reproduzierbarkeit der gewonnenen Resultate zu sichern. — *Ausführung.* Das zweiphasige Lösungsmittel wird hergestellt durch Mischen von 1000 g 3%iger wäßriger Schwefelsäure, 166,5 g Aceton und 88,3 g Chloroform. Die untere chloroformhaltige Schicht wird zum Quellen des Trägers (gepulvertes Gummi), die obere wäßrige Schicht als Eluierungsmittel benutzt. Die chromatographische Säule ist eine Glassäule von 4,8 mm Innendurchmesser, die mit 100 mg fein gepulvertem Gummi beschickt wird. Der Träger wird dann im Verhältnis 1 g Gummi zu 3 ml mit der organischen stationären Phase versetzt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Eluats soll 10 ml/Std betragen. Zur Aufstellung der Eichkurven werden Standardlösungen der einzelnen Isomeren durch die Säule unter gleichzeitiger Messung der Intensität des Diffusionsstroms im Eluat perkoliert; nach Einstellung des Gleichgewichts wird der abgemessene Wert der Intensität (A) gegen Konzentration (Milligramm Liter) aufgezeichnet. Die direkte quantitative Bestimmung eines unbekannten Gemisches erfolgt dann graphisch aus dem Vergleich der am Chromatopolarogramm abgemessenen Stufenhöhe für einzelne Isomere mit den auf die beschriebene Art aufgestellten Eichkurven. Die Analyse dauert etwa 2 Std (benötigte Gesamtmenge des Eluats etwa 20 ml). — Die Verkürzung der quantitativen Auswertung bis auf ungefähr 1 Std kann erzielt werden, wenn man das Eluat nur in einer Menge von 7—8 ml sammelt und mißt (d. h. bis zur Gleichgewichtseinstellung für die p-Nitranilin-Stufe; die m-Nitranilin-Stufe erscheint schon in den ersten 0,5 ml des Eluats), und die Menge des o-Isomers aus der Differenz zwischen der

Grenzstromintensität, die das zu untersuchende Gemisch vor dem Aufbringen auf die Säule aufweist und der Summe der Stufenhöhen von m- und p-Nitranilin, die nach der verkürzten Analyse am erhaltenen Chromatopolarogramm festgestellt werden, ermittelt. Zu diesem Zweck müssen jedoch die Eichkurven unter Berücksichtigung dieser Umstände erneut aufgestellt werden. — Die Resultate des verkürzten Bestimmungsverfahrens sind mit $\pm 1\%$ igem relativem Fehler reproduzierbar.

¹ Vgl. diese Z. **163**, 124 (1958). — ² Chem. analit. (Warszawa) **4**, 123—134 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. phys. Chem., Akad. Wiss., Warszawa (Polen). — ³ KEMULA, W.: Roczniki Chem. **26**, 261 (1952); Przemysł Chem. **33**, 453 (1953). — ⁴ Chem. analit. (Warszawa) **4**, 135—143 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. u. Akad. Wiss., Warszawa (Polen). — ⁵ KEMULA, W., D. SYBILSKA u. J. GEISLER: Roczniki Chem. **29**, 641 (1955). — ⁶ Chem. analit. (Warszawa) **4**, 145—149 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) M. HÉIVNÁČ

Analytische Anwendungen der cyclischen Wechselstrom-Voltammetrie. A. L. JULIARD¹ berichtet über analytische Anwendungen einer Wechselstrom-Voltammetrie, mit der Verbindungen analysierbar sind, die bei positiveren Potentialen oxydierbar oder reduzierbar sind als dem Lösungspotential von Quecksilber entspricht. Grundlage dieser Methode ist, daß an der Platinelektrode reproduzierbare Wechselstrompolarogramme erhalten werden, wenn man die Spannung von $-1,0$ bis $+1,5$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode cyclisch und mit einer Frequenz von $0,5$ Hz durchlaufen läßt und einen Wechselstrom von 60 Hz mit etwa 30 R.M.S. mV überlagert, wie bereits früher beschrieben wurde². Gearbeitet wird mit einer 2 mm langen, $0,5$ mm starken Platin-Rhodiumelektrode (10% Rhodium), die über eine Agarbrücke mit Kaliumchlorid und Natriumperchlorat (gesättigt) gegen die Kalomelelektrode geschaltet ist. Sie wird vor Verwendung 1 min in Chromschwefelsäure belassen, abgespült, 10 sec in 4 m Salpetersäure getaucht und wieder abgespült. Die trockene Platinelektrode wird dann 1 min in eine $0,2\%$ ige Ceresinlösung in Hexan getaucht. Durch Verdunsten des Hexans (2 min) wird sie auf diese Weise mit einem Ceresinfilmm überzogen, wodurch ein niedriger Grundstrom erzielt wird. Die zu untersuchenden Lösungen werden von Sauerstoff befreit (15 min Stickstoff) bevor das Polarogramm bei strömendem Stickstoff aufgenommen wird, wobei zweckmäßig der erste Spannungscyclus ausgelassen wird. In $0,1$ n Natriumperchloratlösung kann nach dieser Methode z. B. der pH -Wert einer Lösung zwischen $3,0$ und $7,0$ an einer spezifischen Spitze bestimmt werden (in Anlehnung an Eichpolarogramme), oder ein Kaliumjodidgehalt zwischen $2,5 \cdot 10^{-5}$ und $1,6 \cdot 10^{-3}$ m, hier vor allem aus dem Polarogramm beim Halbcyclus in Richtung auf positivere Spannung. Auch eine Jodzugabe ist am Polarogramm quantitativ erkennbar. In einer $0,1$ n Natriumperchloratlösung mit 5 ppm Kaliumjodid erweisen sich sogar Natriumoxalat und Triäthylendiamin als irreversibel oxydierbar. Analytisch auswertbare Spitzen treten auch bei Voltammetrie von *Hydrochinon*, *Hexacyanoferraten*, sogar von *Ag-* und *Cu-Lösungen* (in $0,1$ n Perchlorsäure) auf. Da die Gestalt der Polarogramme von der Vorbehandlung der Elektrode abhängt, ist die analytische Anwendung stark an die Aufnahme von Eichanalysen mit der gleichen Elektrode gebunden. — Die Gestalt der Polarogramme ist im übrigen nicht allein durch Diffusionsvorgänge bestimmt, wie eingehend erörtert wird.

¹ J. electroanal. Chem. **1**, 101—107 (1959). Houdry Process Corp., Linwood, Pa. (USA). — ² JULIARD, A. L.: Nature **183**, 1040 (1959). K. CRUSE

Schwache Säuren lassen sich in nichtwäßriger Lösung einfach und zuverlässig durch *Potentiometrie an zwei Platinelektroden bei konstantem Stromfluß* ($1 \mu A$) bestimmen. I. SHAIN und G. R. SVOBODA¹ haben hierzu in ausführlichen Messungen gezeigt, daß die bei *Titration mit Tetrabutylammoniumhydroxydlösung in Aceton*

gewonnenen Titrationskurven in der Regel — vor allem bei den schwächsten Säuren — durch Maxima gekennzeichnet sind, die den Äquivalenzpunkt anzeigen. Verwendet werden dabei einfache Platindrahtelektroden ($0,4 \times 10$ mm) ohne irgendeine Vorbehandlung und ein Röhrenvoltmeter (oder p_H -Meter) mit möglichst hohem Eingangswiderstand. *Benzoe-, Essig-, Dichloressig- und Salicylsäure*, aber auch *p- und m-Nitrophenol* sind mit üblicher Genauigkeit titrierbar, auch *Methylsalicylat* liefert noch einen gut auswertbaren Äquivalenzpunkt. Bei *Säuregemischen* ist nur der Gesamtgehalt zuverlässig bestimmbar. Die eigenartige Titrationskurven-gestalt wird an gleichzeitigen Messungen der Elektrodenpotentiale gegen eine Kalomelelektrode geklärt und eingehend erörtert.

¹ *Analyt. Chemistry* **31**, 1857—1860 (1959). Univ. Madison, Wis. (USA). K. CRUSE

Über den Einfluß von Netzmitteln auf die spektrophotometrische p_H -Bestimmung berichten I. SANGHI und N. V. PARTHASARATHY¹. Für die HCl-Natriumacetat-Probeflösungen (mit Thymolblau als Indicator) von 4 verschiedenen p_H -Werten wurde die Lichtabsorption in Abhängigkeit von 0,0—0,39%igen Netzmittelzusätzen gemessen. Die verwendeten Netzmittel waren *Manoxol-OT*, *Teepol* und *Natriumdodecylphenylsulfonat*. Durch gleichzeitige Messung der Absorption von zwei Standards, nämlich einer Säure (a_a) und einer Base (a_b) mit *Thymolblau* als Indicator konnten die p_H -Werte der Probeflösungen aus den jeweiligen Absorptionswerten (a_x) nach der Gleichung $p_H = pk - \log(a_b - a_x)/(a_x - a_a)$ ermittelt werden. In der Gleichung stellt pk den Dissoziationsexponenten des Indicators (für Thymolblau $pk = 1,7$) dar. Die so erhaltenen Werte waren kleiner als die nach der Chinchonmethode gemessenen. Eine Korrektur wurde daher für die entstandene Trübung durch Netzmittelzusatz angebracht, indem die prozentuale Absorption der jeweiligen indicatorfreien Probeflösungen (bezogen auf die Absorption von reinem Wasser) zu den gemessenen a_x -Werten addiert wurde. Die so erhaltenen Werte zeigten jedoch einen unregelmäßigen Verlauf in Abhängigkeit von der Netzmittelkonzentration; daher wurden die p_H -Werte mit einem korrigierten a_a -Wert der obigen Gleichungen errechnet. Für diesen korrigierten a_a -Wert wurde für das a_x -Glied der Gleichung der gemessene a_x -Wert einer Standardsäure (alle anderen Werte der Gleichung bekannt) eingesetzt. Die Werte lassen auf komplexe Vorgänge schließen, wie es sich an Hand der Absorptionsmessung einer relativ dünnen Pufferlösung bei dem isobestischen Punkt für Thymolblau (482 nm) in Abhängigkeit von verschiedenen Netzmittelzusätzen zeigen läßt.

¹ *Proc. Indian Acad. Sci. A*, **49**, 144—150 (1959). Central Electrochem. Res. Inst., Karaikudi (Indien). S. PRAKASH

Titrationen in nichtwäßriger Lösung. Über die Eignung einiger einfacher Sulfonsäuren als Titriermittel in nichtwäßriger Lösung berichten M. M. CASO und M. CEFOLA¹. Verf. verwendeten *Methan- und Äthansulfonsäure* als Titriermittel bei Titrationen in wasserfreier Essigsäure und stellten fest, daß diese starken (gegenüber Perchlorsäure etwas schwächeren) Säuren vorzügliche Potentialsprünge bei Titration von Kaliumhydrogenphthalat an der Glas-Kalomel-Elektrodenkette liefern, die eine auf 0,2—0,5% genaue Analyse ermöglichen. Gegenüber Überchlorsäure besitzen beide Säuren den Vorteil, daß bei der Titration keine Gele oder Fällungen auftreten. Die Säuren sind außerdem so gut löslich, daß 0,1 n Lösungen ohne weiteres herstellbar sind. Wohl müssen die Säuren durch fraktionierte Kristallisation gereinigt werden. Man kann auch mit *Benzolsulfonsäure*- oder *Naphthalin-2-sulfonsäure* in *Eisessig* titrieren, doch werden dann weniger genaue Resultate erzielt, vor allem mit der hygroskopischen Benzolsulfonsäure.

¹ *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **21**, 374—378 (1959). Fordham Univ., New York (USA). K. CRUSE

N. VAN MEURS und E. A. M. F. DAHMEN¹ haben frühere Untersuchungen² zur *konduktometrischen Titration in nichtwäßriger Lösung* durch eine ausführliche Übersicht zur *Titration von Carboxylsäuren und Phenolen und von binären und ternären Säuregemischen* ergänzt. Titriert wird vor allem mit Tetramethyl- oder Tetra-butylammoniumhydroxyd in Methanol-Benzol, teils auch mit Kaliummethylat in Pyridin-Benzol (0,1–0,3 m) in den Lösungsmitteln Methanol, Pyridin, Dimethylformamid und im Gemisch Dimethylformamid-Benzol (1:3), in einigen Beispielen auch im Gemisch Pyridin-Dimethylformamid-Benzol (16:4:5). Erörtert werden die Titrationskurvenformen in Abhängigkeit von der Säurestärke und vom Lösungsmittel und die Abhängigkeit der Reihenfolge der Äquivalenzpunkte von der vom Lösungsmittel abhängigen Stärke der Säuren und der gebildeten Salze. Sehr anschaulich wird auf die Leistungsfähigkeit der Konduktometrie bei Simultanbestimmungen von bis zu vier Säuren hingewiesen, für welche die Wahl des Lösungsmittels, in gewissen Fällen auch die der Base (Löslichkeit der Salze!) sehr entscheidend ist. Als praktische Anwendungen sind die Titration von *Diphenylolpropan* in Pyridin mit Kaliummethylat, von *Naphthensäuren* in Ölen (in Pyridin-Dimethylformamid mit Kaliummethylat), von *Perchlorsäure neben schwachen Säuren* und von *schwefelsäurehaltigen Mischungen anorganischer Säuren* angeführt.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 443–455 (1959). Shell-Lab., Amsterdam (Niederlande). — ² Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 64 (1958); **21**, 10 (1959); vgl. diese Z. **166**; **127** (1959); **174**, 451 (1960). K. CRUSE

Als *Ursubstanz für die Einstellung von Lithiummethoxydlösungen bei Titrationen in nichtwäßrigem Medium* schlagen M. M. CASO und M. CEFOLA¹ *Amidosulfonsäure* vor. Die Verbindung ist löslich in Dimethylformamid, n-Butylamin, Äthylendiamin und Dimethylsulfoxyd, dagegen wenig löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Das käufliche Produkt wird so oft aus Wasser umkristallisiert, bis mit Bariumchlorid keine Trübung mehr entsteht, und dann 3 Std bei 105° C getrocknet. Die *Endpunktsanzeige* kann entweder mit *Indikatoren* erfolgen, z. B. *Thymolblau* in Dimethylformamid oder *Azoviolett* in Benzol (bei Verwendung von Äthylendiamin als Lösungsmittel), oder *potentiometrisch* mit Platin-Kalomel-elektroden, wobei die wäßrige KCl-Lösung durch eine Lösung aus LiCl in Dimethylformamid ersetzt wird. Die Genauigkeit beträgt 0,3–0,5% und entspricht damit etwa der Titration mit Benzoesäure. Amidosulfonsäure kann auch zur *Einstellung von Perchlorsäure* in Eisessig durch *konduktometrische Titration* dienen; die Werte sind allerdings weniger befriedigend. — Zur *Darstellung einer 0,1 n Lithiummethoxydlösung* werden 0,6 g metallisches Lithium in 150 ml abs. Methanol gelöst. Nach dem Verdünnen mit 850 ml Benzol wird vorsichtig wieder so viel Methanol zugegeben, daß die Lösung klar ist. Für die *Einstellung der Lösung* werden zunächst 10 ml des Lösungsmittels mit 3 Tr. Indicatorlösung versetzt und mit LiOCH₃-Lösung bis zur bleibenden schwachen Blaufärbung titriert. Dann wird Amidosulfonsäure zugegeben (etwa 0,1 g) und wieder mit LiOCH₃-Lösung titriert. Bei der potentiometrischen Titration werden in 10 ml des Lösungsmittels 0,5 Milliäquivalente Amidosulfonsäure gelöst. — Zur *konduktometrischen Titration mit Perchlorsäure* werden 48,6 mg Amidosulfonsäure in 40 ml Eisessig gelöst und mit 0,2 n Perchlorsäure titriert. Um diese Säure darzustellen, werden 17 ml 72%ige Perchlorsäure in 200–300 ml Eisessig gelöst, 20 ml Essigsäureanhydrid hinzugefügt und mit Eisessig zum Liter verdünnt. Die Lösung muß vor Gebrauch mindestens 24 Std stehen.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 205–214 (1959). Fordham Univ., New York (USA). G. DENK

Zur Bestimmung der freien Säuren in Gegenwart von hydrolysierbaren Kationen verwenden F. J. MILLER und P. F. THOMASON¹ die *thermometrische Titrationsmethode*², wobei der Temperaturverlauf während der Titration der Probelösung mit Standardalkali verfolgt wird. Der Unterschied zwischen der Neutralisationswärme der freien Säuren und der Reaktionswärme bei der Hydrolyse der anwesenden Kationen durch weitere Alkalizugabe ergibt einen Knick in der Temperaturverlaufskurve der Probelösung; der Schnittpunkt durch Extrapolation der zwei Kurventeile ergibt den genauen Neutralisationspunkt der freien Säuren. Als Beispiel wird die Neutralisationswärme von HF 16,27 kcal/Mol und die Reaktionswärme bei der Hydrolyse von ZrOF_2 als $-4,86$ kcal/Mol angegeben. Die Methode erwies sich bei der Bestimmung von $0,1-1$ ml $0,1$ n Fluorwasserstoffsäure in Anwesenheit von $0,001$ m Zirkonylionen (Fehler etwa $2,4^\circ$), von $0,01$ bis 10 n Salpetersäure in Anwesenheit von $0,55$ g Th^{IV} -Ionen (mit und ohne Zusatz von bis zu $0,19$ g Uranylionen) und schließlich von $0,025$ m Schwefelsäure in Anwesenheit von $0,02$ m Uranylionen [mit und ohne ($0,02$ m) Cu^{II} -Ionenzusatz] (Fehler $3,5^\circ$) als gut brauchbar.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1498–1500 (1959). Oak Ridge National Lab., Tenn. (USA). — ² JORDAN, J., u. T. G. ALLEMAN: Analyt. Chemistry **29**, 9 (1957); vgl. diese Z. **159**, 129 (1957/58). S. PRAKASH

Die direkte Bestimmung freier Wasserstoff- und Hydroxyl-Radikale, die bei der Radiolyse von Wasser entstehen, führen G. V. PUTIRSKAJA, A. I. ČERNOVA und L. MATUŠ¹ mit Hilfe stabiler freier Radikale durch. Verff. haben zu diesem Zweck die wasserlösliche Verbindung p,p'-Disulfo- α,α -diphenyl- β -pikrylhydrazyl(I) synthetisiert, deren freies Radikal in wäbriger Lösung beständig ist und sich durch seine intensive violette Farbe zur colorimetrischen Bestimmung eignet. I wird der zu bestrahlenden Lösung zugesetzt (10^{-3} Mol/l) und reagiert mit den bei Bestrahlung auftretenden instabilen Radikalen unter Bildung seines stabilen Radikals, dessen Menge dann photometrisch bestimmt wird. Versuche ergaben einen linearen Zusammenhang zwischen eingestrahelter Energie (γ - und Röntgenstrahlen) und gebildeten freien Radikalen. Die Ausbeute an freien Radikalen beträgt 11,5 Moleküle für je 100 eV absorbierte Strahlung.

¹ Acta chim. Acad. Sci. hung. **21**, 289–291 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Zentr. Chem. Inst., Akad. Wiss., Budapest (Ungarn). H. WUNDERLICH

Formal-Oxydationspotentiale substituierter 1,10-Phenanthrolin-Eisen-Komplexe im Vanadat-Vanadyl-System. G. F. SMITH und W. M. BANICK jr.¹ beschreiben die Zubereitung von „redox-beschwerten“ Bezugslösungen im Vanadat-Vanadyl-System, d. h. von Lösungen mit in 25 Stufen abgestuften Redoxformalpotentialen (E'_0), sowie eine Methode zur einfachen Bestimmung der Redoxformalpotentiale in Lösungen von 24 verschieden substituierten 1,10-Phenanthrolin-Eisen(II)-komplexen. Zunächst wird festgestellt, daß sich das Redoxpotential in $0,0014$ F Lösungen an V^V und V^{IV} in $0,5-6$ F Schwefelsäure auf ± 3 mV genau linear mit der Schwefelsäurekonzentration wachsend (um 47 mV bei Anstieg um 1 F) ändert. Wird eine systematische Reihe solcher Lösungen (10 ml) z. B. mit 1,10-Phenanthrolineisen(II)-komplexlösung (2 Tr., $0,0012$ F) vermischt und der Farbumschlag (rot $\rightarrow$ blau) in dieser Lösungsreihe abgelesen (er entspricht einer 90%igen Oxydation), so gehorcht das Redoxpotential E' der Komplexlösung der Beziehung $E' = E'_0 + 0,6$ Volt, ist also ebenfalls linear abhängig von der Schwefelsäurekonzentration und an Hand dieser Beziehung einfach colorimetrisch bestimmbar. Ähnliche lineare Beziehungen gelten für die Redoxformalpotentiale der Lösungen vom 5-Nitro-, 5-Methyl-, 1,10-phenanthrolinkomplex wie vom 2,2'-Dipyridylkomplex. Die

mit einer Genauigkeit von etwa 3% bestimmten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit Angaben der Literatur. Nach der gleichen Methode bestimmt, werden die Redoxformalpotentiale 24 weiterer Eisenkomplexe substituierter Phenanthroline angegeben. Der Zusammenhang der Redoxpotentiale mit pK_a -Werten wird ebenfalls behandelt.

¹ Talanta (London) **2**, 348–354 (1959). Noyes Lab. Univ. Urbana, Ill. (USA).

K. CRUSE

Die Darstellung von Vergleichsproben von Titanwasserstoff beschreibt M. J. TRZECIAR¹. Titanstabechen werden zunächst im Vakuum bei 1200° C entgast. In einem Gefäß mit bekanntem Volumen wird durch Messung von Druck und Temperatur eine bestimmte Menge Wasserstoff abgemessen und dann auf 1 g-Proben des Metalls, die sich in evakuierten Glasröhren befinden, einwirken gelassen. Über das Probenrohr wird ein 850° C heißer Ofen geschoben. Nach 15 min haben 90% des Gases reagiert. Der Ofen wird entfernt und das Probengefäß mit Wasser gekühlt. Durch Messen von Druck und Temperatur des Restgases ergibt sich die aufgenommene Menge und damit die Zusammensetzung der Titanwasserstoffprobe.

¹ Analyt. Chemistry **32**, 72–74 (1960). Battelle Memorial Inst., Columbus, Ohio (USA).

G. DENK

Über neuere Entwicklungen und Probleme in der anorganischen analytischen Chemie auf dem Gebiet der Reaktormaterialien gibt C. J. RODDEN¹ einen Überblick. Die Analysenmethoden bei der Untersuchung und Reinheitsprüfung von Uran, Plutonium, Thorium und Beryllium sowie ihrer Legierungen werden zusammengefaßt. Die Prinzipien einzelner Verfahren werden beschrieben, jedoch keine ausführlichen Arbeitsvorschriften mitgeteilt. 39 Literaturzitate.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1940–1945 (1959). U.S. Atomic Energy Commission, New Brunswick, N. J. (USA).

H. HAUG

Zur Sauerstoffbestimmung in radioaktiven Lösungen, speziell zur Verwendung bei analytischen Untersuchungen in der Reaktortechnik, wurde von W. G. KNAPP¹ eine coulometrische Methode ausgearbeitet, die sich der inneren Elektrolyse bedient und für Lösungen wie für Gase, aber auch für Gas-Flüssigkeitsgemische anwendbar ist. Im Prinzip wird der Sauerstoff im sauerstoffhaltigen Gas oder der mit Spülgas aus der Lösung herausgeführte Sauerstoff in Cu(I)-haltiger Ammoniumchloridlösung absorbiert und das entstandene Cu(II) elektrolytisch reduziert. Auf diese Weise bleiben sämtliche Lösungsproben weiteren Analysen vorbehalten. — Methode. Wie in der Gaschromatographie wird reines Trägergas (Helium, Wasserstoff oder Stickstoff, 30 ml/min) zunächst durch den Sättiger (Abb. 1 rechts) geleitet, entweder zusammen mit der zu analysierenden Gasprobe zur Sättigung mit Wasserdampf oder allein zur Mitnahme gelösten Sauerstoffs aus der Lösungsprobe, die dann zuvor genau abgemessen (z. B. mit Rekordspritze) in den Sättiger mit eingefüllt wurde. Vor Zugabe der Substanz wird bei strömendem Trägergas der Grundstrom in der Elektrolytzelle (Abb. 1 links) gemessen, die mit Grundlösung aus 3 g CuCl₂ und 5 g NH₄Cl in 250 ml 5%iger Ammoniaklösung gefüllt und durch Schütteln mit Kupferspänen oder durch Elektrolyse reduziert ist. Elektrolysiert wird zur Analyse gegen eine Platinnetzkatode an einer Elektrolytkupferanode, die entsprechend Abb. 1 so konstruiert ist, daß sich das aus der feinen Glasfritte austretende Gas beim Aufsteigen entlang der Schnecke äquilibriert. Eingeschaltet wird die Elektrolyse durch Kurzschließen beider Elektroden durch einen geringen Widerstand (10 Ohm), der Spannungsabfall an diesem Widerstand wird registriert bzw. direkt integriert. In etwa 2 min wird in der Regel ein Strommaximum erreicht, dem sich ein Abfall anschließt, der je nach Sauerstoffmenge (7,6–0,15 ppm) in

etwa 10–20 min vollständig ist. Zur Analyse bedarf es einer Eichung der Apparatur, da die Stromausbeute nur bei 22,8% der Theorie liegt. Dieser Wirkfaktor ist jedoch

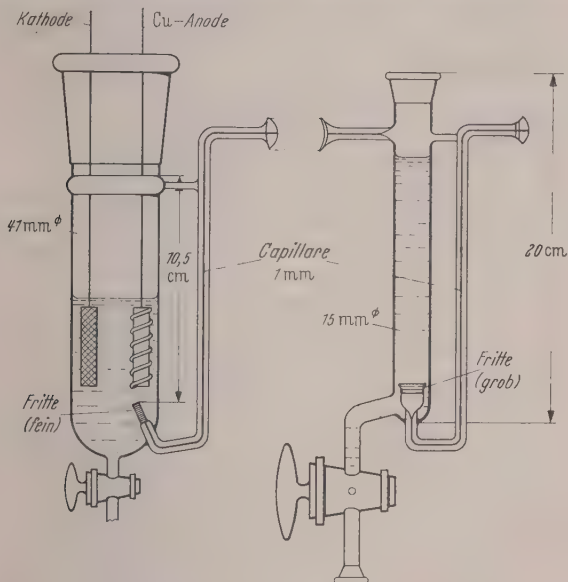


Abb. 1. Reaktionszelle mit Sättiger nach KNAPP

sehr gut reduzierbar, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases und die Versuchstemperatur konstant sind und die Sauerstoffmenge mindestens 0,15 ppm beträgt.

¹ *Analyt. Chemistry* **31**, 1463–1467 (1959). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). K. CRUSE

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Peroxogruppen schlägt H. HARTKAMP¹ die quantitativ und stöchiometrisch verlaufende *Umsetzung der Peroxoverbindungen mit einer schwefelsauren Lösung von Ammonium-[(Pyridin-2,6-dicarboxylato)-dioxo-vanadat(V)]* vor, die z. B. beim *Wasserstoffperoxyd* zum intensiv orangefarbenen (Pyridin-2,6-dicarboxylato)-oxo-peroxo-aquovanadat(V)-anion führt. Diese Reaktion ist für Peroxogruppen spezifisch, wird durch die üblichen Kationen und Anionen nicht gestört und ist etwa ebenso empfindlich wie die Reaktion mit Titanylsulfat. Das Reagens erhält man aus äquimolaren Mengen von Ammoniummonovanadat und Pyridindicarbonsäure. Zur quantitativen Bestimmung von Peroxogruppen mißt man die Extinktion des bei der oben angegebenen Reaktion entstehenden Peroxovanadinkomplexes bei 432 nm; die Meßwerte folgen dem Beerschen Gesetz für Gehalte von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ Mol $\text{H}_2\text{O}_{2,1}$; sie bleiben lange Zeit konstant. Mit Wasser nicht mischbare Substanzen können entweder mit einer definierten Reagensmenge extrahiert oder nach Zusatz eines Lösungsvermittlers (Methanol, Aceton) mit dem Reagens umgesetzt werden. – Die Reaktion ist auch zum Tüpfelnachweis von Peroxyden geeignet.

¹ *Angew. Chem.* **71**, 651–652 (1959). Inst. Spektrochemie angew. Spektroskopie Dortmund-Aplerbeck, u. Univ. Münster/Westf. H. HARTKAMP

Eine horizontale Bürette, eine Wägebürette und einen Titriertisch für Mikro-titrationsen beschreibt M. PEČAR¹. Die horizontale Mikrobürette ist ohne Hahn und mit dem Vorratsgefäß, welches 8–10 ml Reagenslösung faßt, verschmolzen. Das Vorratsgefäß hat am oberen Ende einen Gummischlauch, der mit einem Glasstopfen verschlossen ist, mit dessen Hilfe die Lösung in die Bürette gepreßt und auf Null eingestellt werden kann. In gleicher Weise wird bei der Wägebürette die Maßlösung abgefüllt. Der auf Spiralfedern gelagerte Titriertisch wird mit einem geeigneten Hebel in Vibration versetzt, wodurch die Flüssigkeit gemischt wird.

¹ Microchemie. J. 3, 557–563 (1959). Univ. Zagreb (Jugoslawien). G. DENK

Den Zusammenbau eines Mehrzweck-automatisch-registrierenden photometrischen Titrators aus handelsüblichen Geräten beschreiben P. W. MULLEN und A. ANTON¹. Das beschriebene Gerät eignet sich für colorimetrische, nephelometrische und Chemilumineszenz-Indicator-Titrationsen und ist aus einem registrierenden Präzisions-Potentiometer als Titrator, einem umgebauten Spektrophotometer (Beckman B) und einigen notwendigen elektronischen Zusätzen zusammengesetzt. Die Maßflüssigkeiten werden durch Präzisions-Kolbenbüretten von 1, 5 und 50 ml Volumen zugegeben, die vom Titrator über Servomotore gesteuert werden; ferner besteht die Möglichkeit, ohne Umbau den Titrator direkt für potentiometrische Titrationsen zu benutzen. Als *Beispiele* zeigen die Verff. Titrationskurven von komplexometrischen *Kupferbestimmungen* mit 0,0055 m ÄDTA-Lösung und *Brenz-catechinviolett als Indicator* bei 460 nm, *Salzsäure-Titrationsen mit 0,1 n Natronlauge*, bei denen *1-Naphthol als Fluoreszenzindicator* oder *Bromthymolblau* bei 610 nm angewendet wird. Ferner werden die vorgenannten Lösungen nach der 1. Ableitungsmethode titriert, wobei ein *Mischindicator (Methylpurpur-m-Kresolpurpur)* bei 565 nm eine sehr scharfe Endpunktsanzeige ergibt. Schließlich werden Fällungstitrationsen von Chloriden mit 0,0033 n Silbernitrat-Lösung durchgeführt. Bei Neutralisation-Titrationsen mit stark dissoziierten Lösungen wurde die gleiche Genauigkeit wie bei manuell-visuellen Titrationsen erzielt. Die Genauigkeit war sehr viel größer bei dunkel gefärbten Lösungen oder bei Indicatoren, die einen schleppenden Umschlagsbereich haben.

¹ Analyt. Chemistry 32, 103–106 (1960). E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del. (USA). H. POHL

Ein Hochfrequenztitrimer, welches aus käuflichen Einzelteilen preiswert erstellt werden kann, haben V. KYTE und A. I. VOGEL¹ beschrieben. Es ist im wesentlichen eine Modifizierung des Gerätes nach J. L. HALL², es arbeitet bei 2 MHz (Quarzoscillator) nach dem Wirkkomponentenverfahren (Beobachtung eines Ausschlagmaximums bei Resonanzeinstellung mittels variabler Kapazität). Verwendet wird eine Becherzelle (mit Doppel-Ringbelag) für 35 ml. Die Leistungsfähigkeit des Geräts ist an der Titration von Cu-, Fe-, Pb-, Cd-, Co-, Ni-, Th- und La-Lösungen (5–20 mg in 35 ml) mit 0,01 m ÄDTA-Lösung, an der Bestimmung von Th mit Natriumoxalat, von Fluorid mit Lanthanacetat, von Be mit Natronlauge und von Sulfat mit Bariumchlorid demonstriert. Die Analysenergebnisse liegen im Bereich der üblichen Fehlergrenze bei der Maßanalyse.

¹ Analyst 84, 647–654 (1959). Woolwich Polytechnic, London (England). —

² Analyt. Chemistry 24, 1244 (1952); vgl. diese Z. 140, 285 (1953). K. CRUSE

Bleidioxydelektroden bei acidimetrischen Titrationsen. I. M. ISSA und A. A. ABDUL AZIM¹ haben untersucht, wie weit Bleidioxydelektroden sich *als Indicator-elektroden in der Acidimetrie* eignen. Unabhängig von der Herstellung [entweder durch Elektrolyse in Salpetersäurelösung (0,1 g Pb(NO₃)₂ + 15 ml konz. Salpeter-

säure in 100 ml) oder in dieser mit PbO auf den pH-Wert 4,25 eingestellten Lösung oder in 0,1 n Pb(NO₃)₂-Lösung, die mit Natronlauge bis zur Auflösung des Hydroxyds versetzt ist] zeigen die Elektroden (auf 0,5 mm starkem, 10 mm langem Platindraht) bei 35° C gegen die gesätt. Kalomelelektrode in Clark-Lubs-Pufferlösungen gemessen jeweils zwei Linearbereiche zwischen den pH-Werten 1 und 5 bzw. 6 und 10 (Werte nach 48 Std). Der E_0 -Wert im sauren Bereich entspricht dem PbO₂-Pb²⁺-System, der E_0 -Wert im alkalischen Bereich (1,455 V) kann nicht gedeutet werden. Werden die Elektroden im Anschluß an die Herstellung über Nacht in 0,1 m Natronlauge getaucht, dann 1 Std in Wasser belassen und vor Verwendung mit Pufferlösung abgespült, so stellt sich das Potential bereits innerhalb 1 Std ein. Nur die so vorbereiteten Bleidioxylelektroden sind für acidimetrische Titrationen gut geeignet. Der Titrierfehler liegt dann im Vergleich zu Titrationen mit Indikatoren selten über 0,5% (z. B. bei Essigsäure), wie an *Titrationen von 12 Säuren* gezeigt ist.

¹ Egypt. J. Chem. **2**, 67—79 (1959). Univ. Kairo (Ägypten, UAR). K. CRUSE

Automatisches Titrimeter zur direkten Aufnahme von Titrationskurven. H. IRVING und L. D. PETTIT¹ haben ein Honeywell-Brown-Registriergerät so ergänzt, daß Schreibstreifen und Titrierbürette vom gleichen Motor getrieben werden, so daß unabhängig von der Titriergeschwindigkeit und bei wechselndem Papiervorschub Titrationskurven erhalten werden, bei deren Auswertung keinerlei Umrechnung erforderlich ist. Die Zusatzapparatur ist ausführlich beschrieben und so ausgelegt, daß z. B. die pH-Skala von 2—10 auf 160 cm gespreizt werden kann und noch Δ pH von 0,003 ablesbar ist (Messung mit Elektrometer). Durch Vorschaltung eines Differentiators sind auch 1. Ableitungen von Titrationskurven registrierbar. Auf die Verwendung des Gerätes zur pH-Kontrolle, zu kinetischen Untersuchungen bei konstantem pH-Wert und insbesondere zur Ausführung automatischer Titrationen wird kurz eingegangen.

¹ Analyst **84**, 641—646 (1959). Inorg. Chem. Lab., Oxford (England). K. CRUSE

Ein Vielzweckgerät mit x-y-Schreiber für die Elektroanalyse. A. J. BARD¹ hat ein Mehrzweckgerät für elektroanalytische Arbeiten konstruiert und beschrieben, mit dem sich nicht allein Stromspannungskurven registrieren lassen, sondern das auch als Amperostat und als Potentiostat verwendet werden kann, mit dem also auch *voltammetrisch*, *chronopotentiometrisch* und *coulometrisch* analysiert und zugleich registriert werden kann. Das Gerät ist eine Kombination des Amperostaten nach J. J. LINGANE² und des Potentiostaten nach R. W. LAMPHERE und L. B. ROGERS³ mit der Modifikation, daß beide mit einem gemeinsamen Verstärker betrieben werden und daß ein Moseley Model 3 S-Schreiber einen „Zeitgeber“ mit eingebaut enthält, mit dem ein bestimmter Spannungs- oder Stromdurchgang zwischen 8 sec und 80 min gewählt und eingestellt werden kann. Einzelheiten müssen dem Original entnommen werden.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 365—369 (1959). Univ. Austin, Tex. (USA). —

² Analyt. Chemistry **26**, 1021 (1954). — ³ Analyt. Chemistry **22**, 463 (1950); vgl. diese Z. **133**, 198 (1951). K. CRUSE

II. Analyse anorganischer Stoffe

Zur raschen Bestimmung von Wasser erhitzen P. BOYMOND und M. AK-DEMIR¹ die Substanz in einem Kolben mit bekanntem Volumen und messen die entstehende relative Feuchtigkeit mit einem Hygrometer. Der 5 l-Kolben, in dem sich Thermometer und Hygrometer befinden, hat nach unten einen Ansatz, der zur

Aufnahme der Probe dient. Der Ansatz taucht in ein Ölbad, welches auf etwa 130° C erhitzt werden kann. Auch der Kolben selbst kann erwärmt werden, um die Kondensation des Wassers zu verhindern und die geeignete Arbeitstemperatur einzustellen. — *Durchführung.* Zunächst wird die leere Apparatur erhitzt und der Gang der relativen Feuchtigkeit am Hygrometer abgelesen. Dann wird mit einer Substanz bekannten Wassergehalts ebenso verfahren. Die Temperatur, bei der der Hygrometerschlag gerade der eingewogenen Wassermenge entspricht, wird als Arbeitstemperatur gewählt. Bei jeder Analyse wird erst bei dieser Temperatur der Blindwert mit dem leeren Kolben bestimmt und anschließend mit der Probe-substanz die relative Feuchtigkeit gemessen. Die Differenz der beiden Ablesungen entspricht dem Wassergehalt der Einwaage. Statt dieser Differenzmessung kann der Kolben vorher mit trockener Luft gefüllt werden. — Außer von Salzen konnte auch der Wassergehalt von *verd. Äthanol, Aceton, Glycerin* und von *Pomaden*, die mit einer Schicht von Tetrachloräthan bedeckt werden müssen, bestimmt werden.

¹ Schweiz. Apoth.-Ztg. **98**, 89–94 (1960).

G. DENK

Für die Lithiumbestimmung als Phosphat verwenden C. C. PATEL und K. N. VISHWESWARAIAH¹ Kaliumphosphat als Fällungsreagens, weil es sich besser als Natriumphosphat in 60%igem Äthanol löst. — *Arbeitsvorschrift.* Die 5–50 mg Li enthaltende Lösung wird auf 14 ml verdünnt und mit 6 ml einer Kaliumphosphatlösung [100 ml 8%ige Kalilauge mit Orthophosphorsäure (D 1,75) auf pH 9,5 gebracht] in einem 250 ml-Becherglas aus Borsilicatglas vermischt. Das Glas wird auf einem Wasserbad von 65–70° C erhitzt und dabei mit einer mit kaltem Wasser gefüllten Schale aus Borsilicatglas bedeckt; das Wasser wird häufig erneuert. 1 Std nach Auftreten der ersten Fällung werden 30 ml absol. Alkohol unter Rühren zugegeben. Wenn eine körnige Fällung aufgetreten ist, wird noch 2 Std weiter erhitzt. Dann wird die noch heiße Lösung schnell durch einen mittelporösen Porzellanfiltriertiegel filtriert. Die Fällung wird mit 50 ml einer gesätt. Lösung von reinem Li_3PO_4 in 60%igem Äthanol in kleinen Portionen gewaschen, dann 30 min im Muffelofen bei 650–700° C geglüht und nach dem Abkühlen als Li_3PO_4 gewogen. Um die Löslichkeit zu berücksichtigen, werden dem Ergebnis 0,36 mg Li je 50 ml Fällungsvolumen zugeschlagen. Bei mehr als 50 mg Lithium in der Ausgangslösung wird an Stelle von 14 auf 24 ml verdünnt, dann mit 16 ml an Stelle von 6 ml Fällungsreagens versetzt und das Endvolumen mit 60 ml absol. Alkohol auf 100 ml gebracht. Sonst bleibt die Vorschrift erhalten. Die Bestimmung liefert auch dann noch gute Ergebnisse, wenn auf 1 Teil Li 4 Teile K oder 4 Teile Na oder 3 Teile eines 1:1-Gemisches von K und Na anwesend sind. Dabei ist es gleichgültig, ob die Alkalien als Chlorid, Nitrat, Sulfat oder Phosphat vorliegen.

¹ Analyt. Chemistry **32**, 202–204 (1960). Inst. Sci., Bangalore (Indien).

R. ELLMER

Mikronachweis von Kupfer. R. N. GOLOVATY, V. V. OŠČAPOVSKIJ und L. I. ZEMLIANSKAJA¹ untersuchen mit Hilfe der Fällungschromatographie in einer Mikrokolonne ($\varnothing$ = 5 mm, l = 50 mm) die Abhängigkeit der Nachweisgrenze für Kupfer vom pH-Wert für die Reaktion mit a) Rubeanwasserstoffsäure (I), b) Zinksulfid (II) und c) Cadmiumsulfid (III). Hierzu wird die Kolonne mit Glaspulver (100 000 Maschen/cm²) gefüllt, welches für a) mit einer 0,5%igen Lösung von I in Äthanol benetzt ist, für b) mit 10% II und für c) mit 10% III gemischt ist. Auf die Säule werden 1–2 Tr. (0,02–0,05 ml) der zu untersuchenden Lösung aufgegeben, gefolgt von 5–10 Tr. Wasser. Für a) und b) ergibt sich als günstigster pH-Bereich pH 5–7, für c) pH $\approx$ 0. Die Nachweisgrenzen betragen dann a) 0,125 μg Cu, b) 0,23 μg Cu und c) 0,15 μg Cu (jeweils in 1 Tr. Δ 0,02 ml). Wird die Reaktion mit I als Tüpfelreaktion ausgeführt, so beträgt die Nachweisgrenze 0,005 μg Cu in

1 Tr. Die Trennung der Ionenpaare Cu/Zn und Cu/Cd gelingt am besten bei p_H 5—7 in Acetat/Ammoniakkpuffergemischen. Die Paare Cu/Co, Cu/Ni und Cu/Fe werden bei Überschuß von Weinsäure bei p_H 1—2 getrennt. Zum Nachweis von Kupfer neben Elementen der 1.—5. analytischen Gruppe wird vorgeschlagen, die Lösung mit Natriumchlorid zu versetzen und den ausfallenden Niederschlag abzentrifugieren. Ein Teil der überstehenden Lösung wird mit Weinsäure versetzt und auf p_H 1—2 eingestellt. Einige Tropfen dieser Lösung werden auf die Säule gegeben (Glaspulver + 0,5% ige Rubeanwasserstoffsäurelösung) und mit 2—3 Tr. 0,05 n Salzsäure nachgewaschen. Ein sich bildender schwarzer oder dunkelgrüner Ring beweist die Anwesenheit von Kupfer.

¹ Ukrain. chim. Ž. **26**, 117—120 (1960) [Russisch]. Polytechn. Inst., Staatl. Univ. Lvov (UdSSR).
H. WUNDERLICH

Über die Messung der Dicken elektrolytischer Niederschläge von Kupfer und Nickel auf einem von diesen beiden Elementen freien Grundmetall mit Hilfe der Emissionslösungsspektalanalyse berichten J. BOUTET und G. IMBERT¹. Die Verf. bedecken die Elektrolytschichten mit einem Überzug von Polyvinylchlorid, aus dem sie kleine kreisrunde Fenster von 10 mm $\varnothing$ herausschneiden. An diesen nicht isolierten Stellen werden die Elektrolytschichten mit 3—4 Tr. einer „Angriffslösung“, bestehend aus 80 ml HNO_3 -Monohydrat, 20 ml Schwefelsäure (66° Bé) und 40 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird abpipettiert und in einen 100 ml-Eichkolben übertragen. Der Prozeß wird so oft wiederholt, bis die ganze Elektrolytschicht in dem Fenster gelöst ist, wobei nach jedem Lösungsvorgang mit dest. Wasser nachgespült und dieses in dem 100 ml-Kolben mit der Analysenlösung vereinigt wird. Die spektrochemische Bestimmung von Cu und Ni erfolgt unter Verwendung einer porösen Kohlelektrode, die fast bis zum Ende in Längsrichtung aufgebohrt wird. In die Bohrung dieser Elektrode, die als obere Elektrode der Analysenstrecke dient, wird die Lösung eingefüllt. Sie sickert dann durch das poröse Material hindurch und kann mit einer unteren Gegenelektrode aus Graphit verdampft und angeregt werden. Als Bezugssubstanz dient Natrium, von dem 50 ml einer 22,65% igen Lösung von Glaubersalz der „Angriffslösung“ zugesetzt wurden. Um ein besseres Eindringen in die poröse Elektrode zu erleichtern, fügt man 2 ml einer 1% igen Lösung von sulfoniertem Laurylalkohol hinzu. Schließlich enthält die Analysenlösung noch 2—3 Tr. konz. Schwefelsäure auf 100 ml. Analysenlinienpaare sind Cu 3274/Na 3302 und Ni 3414/Na 3302. Zur Anregung dient eine gesteuerte Funkenentladung mit 15000 V, 9000 cm und 800 μ H. Die Auswertung erfolgt in üblicher Weise an Hand von Eichlösungen, die zur Aufstellung von Eichkurven benutzt werden. Berechnet man aus der Fläche der gelösten Schicht und der ermittelten Konzentration die Schichtdicke, so läßt sich diese natürlich unmittelbar in die Eichkurve mit eintragen und bei der Auswertung der Analysenlösungen ablesen.

¹ Chim. analytique **41**, 389—393 (1959). Usines SIMCA (Frankreich).

J. VAN CALKER

Silber. Ein Verfahren zur elektrolytischen Bestimmung von Silber unter Zuhilfenahme der Isotopenverdünnung beschreibt J. RŮŽICKA¹. Das Wesen der Methode besteht darin, daß der zu untersuchenden Lösung eine gemessene Menge aktiver ¹¹⁰Ag-Lösung zugesetzt und dann elektrolysiert wird. Bei 100% iger Stromausbeute kann die an der Kathode abgeschiedene Silbermenge aus der Zahl Coulomb berechnet werden, die die Lösung passiert haben. Der Gesamtgehalt der Lösung an Silber ergibt sich durch Messung der spezifischen Aktivität des Silberbelags auf der Kathode. Bei nicht 100% iger Stromausbeute werden 2 gleiche Teile der zu untersuchenden Lösung verwendet und dem einen Teil wird ein bestimmtes Mehr

(z : Milligramm) an dem aktiven ^{110}Ag zugefügt. Schaltet man nun die Lösungen in 2 gleichen Coulometern in Serie und elektrolysiert, so kann die Menge an nicht-aktivem Silber (x Milligramm) aus der Beziehung $x = z (A_1/A_2 - 1)$ berechnet werden (A_1 und A_2 sind die gemessenen Aktivitäten der Silberbeläge im 1. und 2. Elektrolysegefäß). Bei Anwendung von 0,3–31 mg Ag gibt das Verfahren relative Abweichungen von etwa $\pm 2\%$. *Ausführung.* Als Elektroden dienen Platinringelektroden aus 0,3 mm Blech von 20 mm $\varnothing$. Die Kathode ist an einer Seite mit Bleiglas überzogen. Die Elektroden sind in einem kleinen Gefäß untergebracht, durch das während der Elektrolyse Stickstoff geleitet werden kann. Der Elektrolyt hatte die Zusammensetzung 1 n $\text{NaNO}_3 + 0,005$ n $\text{AgNO}_3 + 0,05$ n HNO_3 . Die aktive 0,01 n AgNO_3 -Lösung wurde durch Lösen von bestrahltem Silberblech in einer solchen Menge Salpetersäure hergestellt, daß die Endlösung 0,1 n salpetersauer war und die Aktivität $10 \mu\text{g/ml}$ betrug. Die Klemmenspannung betrug 1,1 V, die höchstzulässige Stromdichte 0,5 Milliamp./ cm^2 . Die Stromausbeute ist 100% , wenn mindestens 40% der ursprünglichen Silbermenge in der Lösung verbleibt. Die ausgeschiedenen Überzüge sind dann silberglänzend. Das Sinken der Stromausbeute äußert sich durch Grauwerden des Überzuges. Aus ammoniakalischen und Cyanidlösungen ohne Depolarisatoren ist die Stromausbeute stets kleiner als 100% .

¹ Collect. Czechoslov. chem. Commun. **25**, 199–205 (1960). Univ. Prag (ČSR).

LASELOTT JOHANNSEN

Die neue gravimetrische Schnellbestimmungsmethode für Silber, die E. POPPER, L. POPA, V. JUNEJ und L. ROMAN¹ beschreiben, beruht auf der Verwendung von 2-Mercapto-5-anilino-1,3,4-thiadiazol [MAT] als Fällungsreagens. Es werden 2 Varianten der Ausführung vorgeschlagen. 1. *Fällung mit alkoholischer Mercaptanlösung.* 2–10 ml der zu untersuchenden Silberlösung (0,02–0,1 g Ag enthaltend) werden nach Zugabe von 10 ml Äthanol auf dem Wasserbad erwärmt und dann tropfenweise unter Rühren mit der ebenfalls erwärmten Reagenslösung (1 g MAT in 100 ml Äthanol, filtriert, im Dunkeln aufbewahrt) bis zur vollständigen Fällung versetzt. Der weiße kristalline Niederschlag wird nach 5–10 min langem Absitzen auf dem Wasserbad in einen Filtertiegel filtriert, zuerst mit warmem 50% igem Äthanol, dann mit 5–10 ml 96% igem Äthanol und mit 3–5 ml Äther gewaschen, anschließend im Vakuum getrocknet und als $\text{AgS} \cdot \text{N}_2\text{C}_2\text{S}_2 \cdot \text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5$ gewogen (Umrechnungsfaktor 0,34124). Die Analysenfehler liegen in den Grenzen der experimentellen Fehler. Mit dem Reagens können noch $8 \mu\text{g}$ Ag/ml qualitativ nachgewiesen werden. 2. *Fällung mit der wäßrigen Natriummercaptidlösung.* Das Reagens wird hergestellt, indem man 1 g MAT mit 40 ml 0,1 n Natriumhydroxydlösung in kleinen Anteilen unter Rühren versetzt, mit 60 ml Wasser verdünnt, auf dem Wasserbad erwärmt und vom ungelösten Mercaptanüberschuß abfiltriert. Das Reagens oxydiert sich sehr leicht zum Disulfid und wird daher am besten jeweils frisch hergestellt; es kann aber auch 3–4 Tage lang in wohlverschlossener Flasche im Dunkeln aufbewahrt werden. Zur Silberbestimmung erwärmt man die zu untersuchende Lösung bis nahe zum Sieden, fällt mit dem Reagens tropfenweise unter Rühren, läßt den weißen amorphem Niederschlag 15 min auf dem Wasserbad absitzen, filtriert, entfernt den Reagensüberschuß durch Waschen mit heißem Wasser, wäscht dann mit 3–5 ml Äthanol, trocknet im Trockenschrank und wägt (Umrechnungsfaktor wie oben). Die Bestimmung ist ebenso genau wie die Bestimmung nach 1. Die Bestimmung mit der wäßrigen Mercaptidlösung wird wegen des geringeren Verbrauchs an Reagentien (Äthanol, Äther) für Serienbestimmungen empfohlen, während die Bestimmung nach 1. bei Einzelanalysen vorzuziehen ist.

¹ Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 44–46 (1960) [Rumänisch]. (Mit engl., franz. u. dtseh. Zus.fass.) Pharmaz. Fakultät Cluj (Rumänien).

A. KURTENACKER

4—14 μg Gold(III) lassen sich nach T. M. COTTON und A. A. WOOLF¹ *spektralphotometrisch* mit *p*-Dimethylaminobenzylidenrhodanin bestimmen. Man extrahiert in Verbesserung einer früher beschriebenen Methode² einen 1:1-Komplex aus 0,12 n salzsaurer Lösung in Isoamylacetat und photometriert bei 515 nm. — *Ausführung.* Man überführt die Probe in Tetrachlorogoldsäure durch Abrauchen mit Königswasser und anschließend mit Salzsäure, setzt 0,1 ml eines konstant siedenden Gemisches von Salzsäure und Isoamylacetat zu, verdünnt auf 5 ml, setzt 0,3 ml einer 0,0044%igen Reagenslösung in Isoamylacetat und 10 ml Isoamylacetat zu, schüttelt 15 min lang und photometriert die organische Phase nach 5 min in 4 cm-Zellen bei 515 nm. Die Fehler betragen maximal $\pm 2\%$.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 192—194 (1960). Ass. Electr. Ind. Ltd., Aldermaston (England). — ² SANDELL, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd. Edit., S. 346. Intersci. Publ. New York 1950.

KLAUS BRODERSEN

Bei der komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium fallen E. RAUTERBERG, H. OSSENBERG-NEUHAUS und A. WIEGBOLDT¹ die störenden Fe^{3+} -, Al^{3+} - und PO_4^{3-} -Ionen vor der Titration nach Zugabe von Eisen(III)-chlorid durch langsame Neutralisation der Lösung mit Natronlauge und Zugabe von Standardacetat aus. — *Arbeitsvorschrift. Abtrennung der störenden Ionen.* Die Probelösung wird auf ein Volumen von 50 ml gebracht und in einem 100 ml-Meßkolben mit Salzsäure schwach angesäuert. Etwa vorhandenes 2wertiges Eisen ist durch einige Tropfen Salpetersäure zu oxydieren. Anschließend werden 5 ml 5%ige Eisenchloridlösung (5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/100\text{ ml}$) und tropfenweise 1 n Natronlauge bis zur beginnenden Trübung zugegeben ($\text{pH} \approx 3,5$). Nach Zugabe von 15 ml Standardacetatlösung (500 ml 1 n Natronlauge + 1000 ml 1 n Essigsäure; $\text{pH} = 4,6$) wird der Meßkolben 15 min in einem siedenden Wasserbad erwärmt, dann wieder abgekühlt, zur Marke aufgefüllt und die Lösung durch ein Weißbandfilter filtriert ($\text{pH} \approx 4,2-4,5$). — *Calciumbestimmung.* 25 ml des Filtrates werden mit 10 ml 1 n Natronlauge, 0,4 ml frisch angesetzter, kalt gesätt. wäßriger Murexidlösung und 0,3 ml 1%iger wäßriger Naphtholgrünlösung versetzt. Dann wird sofort mit 0,05 m (3—10 mg CaO) oder 0,005 oder 0,01 m ($< 3\text{ mg CaO}$) ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Braunrot nach Blau titriert. — *Bestimmung der Summe von Calcium und Magnesium.* 25 ml des Filtrates werden mit Pufferlösung $\text{pH} 10$ (500 ml 1 n Ammoniak + 100 ml 1 n NH_4Cl -Lösung) versetzt (0,8—1,0 ml je 1 mg MgO). Für je 50 ml Titrationsflüssigkeit werden 1,2 ml frisch hergestellte Eriochromschwarzlösung zugegeben (0,2 g Indicator in 5—10 ml Pufferlösung $\text{pH} 10$ gelöst und auf 100 ml verdünnt). Dann wird sofort mit 0,05 m (2—10 mg MgO) oder 0,005 oder 0,01 m ($< 2\text{ mg MgO}$) ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Weinrot über Violett nach Blau titriert. Bei Anwendung des Mischindicators nach GERLACH² wird der Endpunkt besser erkannt; es sind für 50—70 ml Flüssigkeit 0,8 ml der Eriochromschwarzlösung und 0,6 ml 0,1%ige wäßrige Methylorangefärbung anzuwenden (Umschlag von Grün über Graugrün nach Weinrot). Sind nur 0,3 bis 1 mg CaO und 0,04—0,5 mg MgO anwesend, so kann noch mit 0,005 m ÄDTA-Lösung titriert werden, wenn vorher eine bekannte Menge des zu bestimmenden Kations zugesetzt wird.

¹ Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **SS**, 14—17 (1960). Techn. Univ., Berlin-Charlottenburg. — ² GERLACH, K.: Angew. Chem. **67**, 178 (1955).

R. ELLMER

Die Eignung von o-Halogen-o'-hydroxyazoverbindungen als Metallindikatoren und als colorimetrische Reagentien für Calcium, Magnesium und Thorium wird von T. IWACHIDO, H. MIYATA und K. TOEI¹ in Anschluß an frühere Arbeiten²

untersucht. Am empfindlichsten sind die *o*-Halogenphenylazochromotropsäuren, mit denen sich noch 0,1–10 µg Ca, Mg oder Th/ml nachweisen lassen. Sämtliche 4 Halogensäuren (F, Cl, Br, und J) haben, auch bei Gegenwart von Magnesium, zwischen p_H 2 und 6 Absorptionsmaxima bei 510–520 und bei 530–540 nm; in diesem p_H -Bereich wird also kein Magnesiumkomplex gebildet. Erst bei höheren p_H -Werten wird das Absorptionsmaximum durch Mg nach längeren Wellenlängen verschoben.

¹ Bull. chem. Soc. Japan **33**, 95–98 (1960). Univ. Okayama (Japan). —

² FMI, K. K. TOEI u. Mitarb.: J. chem. Soc. Japan **78**, 736, 741, 977, 979 (1957); **79**, 681 (1958). G. DENK

Über die Wärmebeständigkeit und die titrimetrische Bestimmung von Dekaboran ($B_{10}H_{14}$) berichten M. I. FAUTH und C. F. McNERNEY¹. Sie untersuchen die Wärmebeständigkeit in Luft und Helium durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 20 und 150° C und die Löslichkeit von Dekaboran, um die für die Handhabung und Lagerung nötigen Bedingungen zu finden. Sie beschreiben außerdem ein jodometrisches Verfahren zur Bestimmung von Dekaboran durch Umsetzen mit übersättigtem Kaliumjodat, Zugabe von Kaliumjodid und Rücktitration des freigewordenen Jods mit Natriumthiosulfat. Sie finden bei 10 Bestimmungen im Durchschnitt 98,05% wieder. — *Bestimmung*. Wegen seiner starken Giftigkeit wird eine 30–40 mg-Probe von Dekaboran in eine Gelatinekapsel gepackt, die Kapsel mit Inhalt gewogen, in einen verschließbaren Kolben entleert und die Kapsel zurückgewogen. Dann fügt man 25 ml Eisessig zu und läßt 5–10 min stehen. Aus einer Bürette läßt man schnell eine geeignete Menge Kaliumjodat-Lösung zulaufen, schüttelt gut durch und läßt 5–30 min stehen. Darauf versetzt man die Lösung mit 15 ml 15%iger Kaliumjodidlösung und titriert das Jod mit Natriumthiosulfatlösung bis zu einer strohgelben Färbung. Nach Zugabe von Stärke titriert man bis zum Endpunkt (farblose Lösung) und berechnet aus der KJO_3 - und der $Na_2S_2O_3$ -Menge den Prozentsatz an Dekaboran. Bei der Berechnung ist das Milliäquivalentgewicht von Dekaboran gleich 0,00278 g zu setzen.

¹ Analyt. Chemistry **32**, 91–93 (1960). U.S. Naval Propellant Plant, Indian Head, Md. (USA). LISELOTT JOHANSEN

Über die Verflüchtigung von Borsäure aus Lösungen und Gemengen berichtet Š. K. AŠRATOVA¹. Werden neutrale oder salz- oder salpetersaure Lösungen, die 6–52 g H_3BO_3 /l enthalten, längere Zeit (40 min) gekocht, treten praktisch keine Verluste auf. Gleiches gilt für das Eindampfen bis zur Trockene in Abwesenheit von Salpetersäure. Beim Eindampfen salpetersaurer Lösungen ergeben sich geringe Verluste. Wird Borsäure bei 250° C 2 Std getrocknet, muß man mit Verlusten bis zu 2,5% rechnen. Auf Grund dieser Feststellungen kann die Borbestimmung in Glas vereinfacht, besonders ohne Verwendung eines Rückflußkühlers bei der Auflösung, durchgeführt werden: Man schließt 02,–0,25 g Glas mit 2–3 g Natrium- oder Kaliumhydroxyd auf, laugt die Schmelze mit Wasser aus, neutralisiert mit Salpetersäure und versetzt mit 0,2%iger alkoholischer Lösung von p-Nitrophenol und mit 10%iger Sodaaflösung bis zum Farbumschlag. Dann erhitzt man zum Sieden, filtriert und wäscht den Niederschlag mit 2%iger KNO_3 - oder $NaNO_3$ -Lösung. Das Filtrat wird mit Salpetersäure angesäuert, 10–15 min zum Austreiben der Kohlensäure gekocht, nach dem Abkühlen mit 0,1 n NaOH-Lösung neutralisiert und schließlich in bekannter Art in Gegenwart von Phenolphthalein und Mannit titriert.

Mit Bezug auf die vorstehende Arbeit von Š. K. AŠRATOVA berechnen Ju. M. KOSTRIKIN und V. A. KOROVIN² auf Grund des Nernstschen Verteilungsgesetzes,

daß sich bei der Borsäurebestimmung durch Verflüchtigung höchstens Verluste von 0,20% relativ ergeben können, die zu vernachlässigen sind. Nicht vernachlässigbar sind die Verluste beim längeren Kochen sehr verd. Lösungen.

¹ Zavodskaja Laborat. **26**, 59–60 (1960) [Russisch]. Wiss. Forsch.-Inst. für Glasfasern. — ² Zavodskaja Laborat. **26**, 60–61 (1960) [Russisch]. Allstaatl. Inst. f. Wärmetechnik.

O. GAUTSCH

Zum Tüpfelnachweis von Aluminium empfiehlt L. N. AIZENBERG¹ *Juglon* (5-Oxy-1,4-naphthochinon) als Reagens, welches mit Aluminium in ammoniakalischem Medium einen purpurfarbenen Komplex bildet. Grenzverdünnung 1:24000, Erfassungsgrenze 81 µg Al/ml. Störungen durch Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt, Cer oder Chrom lassen sich durch vorherige Behandlung mit Kaliumhexacyanoferrat(II) bzw. durch Auszementieren mit Zink beseitigen. Ca, Sr, Ba, Na, K, Mg, Zn, Cd, Bi, Sn²⁺, Sb³⁺ und Ag stören nicht. Die günstigsten pH-Bereiche sind 3,0–3,5 für AlCl₃ und 2,25–9,90 für Al(NO₃)₃.

¹ Ž. anal. Chim. **14**, 741–742 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Landwirtschaft.-Inst., Kishinev (UdSSR).

H. WUNDERLICH

Flammenspektren von Scandium, Yttrium und den Seltenen Erden. T. C. RAINS, H. P. HOUSE und O. MENIS¹ geben in Tabellen und Diagrammen die Wellenlängen der Linien und Bandenmaxima der Elemente *Scandium, Yttrium, Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium* und *Lutetium* an. Neben den Wellenlängen sind die Bandenbreiten und die Empfindlichkeiten in Skalenteil/µg/ml angegeben. Für die empfindlichsten Linien und Banden haben die Verf. außerdem die Halbwertsbreiten der Banden sowie die möglichen Störelemente mit den zugehörigen Empfindlichkeiten zusammengestellt. Die Wellenlängenmessungen wurden mit Hilfe eines großen Littrow-Spektrographen von HILGER durchgeführt. Die übrigen Messungen erfolgten mit einem mit Multipliern ausgerüsteten Spektralphotometer (Oak Ridge National Laboratory recording flame spectrophotometer, Model No 1457 A). Zur Aufnahme der Spektren wurden die Chelate der Elemente mit 2-Thenoyltrifluoracetone mit 4-Methyl-Pentanon-2 extrahiert und in einer Knallgasflamme (5100 ml/min Sauerstoff, 3600 ml/Wasserstoff) die Elemente angeregt. Die Verf. berichten, daß die Bestimmung aus organischer Lösung in einigen Fällen um den Faktor 100 empfindlicher ist als aus einer wäßrigen Lösung.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 315–327 (1960). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

F. ROSENDAHL

Über die chromatographische Trennung einiger radioaktiver Seltener Erden berichten G. B. MASLOVA, P. P. NAZAROV und K. V. ČMUTOV¹. Die Untersuchungen beziehen sich auf die durch Beschuß von Uran mit thermischen Neutronen erhaltenen Elemente La, Ce, Pr, Nd, Pm und Y. An den sowjetischen Adsorbenten SDV-3 und KU-2 werden La, Ce, Pr, Nd, Pm und Y durch Eluieren mit 0,25 M Milchsäurelösung (pH 3,5–4) glatt getrennt. Die Trennung von Pm, Pr und Ce gelingt auch mit 0,01 M Pyrophosphorsäure (pH 5,2–8). Die Trenneffekte werden an Hand zahlreicher Diagramme und Tabellen demonstriert sowie kinetische und thermodynamische Deutungen der Vorgänge angeführt.

¹ Ž. neorg. Chim. **5**, 359–365 (1960) [Russisch].

O. GAUTSCH

Cer. Ein spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Cer(IV) gründen V. VOICU und I. DEMA¹ auf die Oxydation von Strychnidin zu einem rot gefärbten Produkt mit dem Absorptionsmaximum bei 496 mµ (Filter S 50) in

schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 3 bis etwa $18 \mu\text{g CeIV/ml}$ erfüllt. NO_3^- , La^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , U^{6+} (in etwa 2000fachem Überschuß), Seltene Erden, Y^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} stören die CeIV -Bestimmung nicht. Fe^{3+} (in 4000fachem Überschuß) kann mit Phosphorsäure maskiert werden. Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Ti^{3+} , VO_3^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ stören. — *Ausführung.* Man versetzt 25–50 ml der schwefelsauren Ce(IV) -Lösung, die nicht mehr als $16 \mu\text{g/ml Ce(IV)}$ enthalten soll, mit 1 ml 0,1%iger Lösung von Strychnidin in konz. Schwefelsäure oder 50%iger Essigsäure und mißt die Farbe bei 496 nm gegen 1 ml Reagenslösung, die auf das Volumen der gemessenen Lösung verdünnt wird. Die Farbe ist 1–2 Std beständig.

¹ Stud. Cercet. Chim. (Bucureşti) **7**, 423–430 (1959) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Inst. f. Atomphysik, Bukarest (Rumänien). A. KURTENACKER

Eine neue photometrische Cerbestimmung entwickelten H. GOTÔ und Y. KAKITA¹ aus der Reaktion von 4wertigem Cer mit Methylenblau² und wendeten sie bei der Untersuchung von Lanthan- und Thoriumoxalat an. — *Arbeitsvorschrift.* Die Probe wird in einem Porzellantiegel verascht. Lanthanoxyd wird in 6 n Schwefelsäure gelöst und verdünnt. Thoriumoxyd wird mit Kaliumdisulfat aufgeschlossen und die Schmelze mit Wasser gelöst. Die Lösung wird so mit 6 n Schwefelsäure verdünnt, daß sie ungefähr 1 n schwefelsauer wird. Es werden $100 \mu\text{g}$ Silber als Nitrat zugegeben. Nach Erwärmen auf 50°C und Zugabe von 0,2 g Kaliumperoxydisulfat wird die Lösung einige Minuten gekocht und dann wieder abgekühlt. Die in einen Scheidetrichter übergeführte Lösung wird mit 1 ml 0,01%iger wäßriger Methylenblaulösung, 5 ml Benzol und mit so viel 2 n Natronlauge versetzt, daß 1 ml im Überschuß vorhanden ist. Diese alkalische Lösung wird 1 min lang geschüttelt. Nach dem Abtrennen der rötlich-violetten Benzolschicht wird die Absorption gegen eine Blindprobe bei 510 nm gemessen. — Der pH-Wert der alkalischen Lösung soll 9,6 sein. Die photometrische Messung soll gleich nach der Abtrennung der Benzolschicht ausgeführt werden. Absorption und Cergehalt stehen in linearer Beziehung. Mangan(II) gibt eine ähnliche Reaktion. Antimon, Chrom und Wolfram stören, andere Metalle stören praktisch nicht. — Ein Vergleich der hier angegebenen Analysemethode mit der direkten photometrischen Cerbestimmung bei 320 nm ergab für Gehalte von 0,17 und 0,045% Ce (11,5 und $20 \mu\text{g}$) sehr befriedigende Übereinstimmung.

¹ Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **11**, 442–450 (1959). Research Inst. Iron, Steel a. other Metals (Japan). — ² PASSERINI, L., u. L. MICHELOTTI: Gazz. chim. ital. **65**, 824 (1935); vgl. diese Z. **109**, 49 (1937). — ³ REED, R. A.: Analyst **63**, 338 (1938); vgl. diese Z. **117**, 126 (1939). R. ELLMER

Uran. Die fluorimetrische Uranbestimmung¹ hat N. GETOFF² verbessert. Der Verf. empfiehlt folgende Arbeitsweise. Man kocht 1–3 g der fein gemahlernen Probe 30 min lang mit etwa 30 ml Salpetersäure (1:1), verdünnt mit warmem Wasser, filtriert (Blaubandfilter), wäscht mit Wasser und raucht den Rückstand im Platintiegel nach dem Veraschen des Filters bei $300-350^\circ\text{C}$ zur Entfernung der Kieselsäure mit einem Gemisch aus 1 Teil Schwefelsäure (1:1) und 5 Teilen Flußsäure mehrmals ab bis keine SO_3 -Nebel mehr entstehen. Man löst den Rückstand im Platintiegel in Salpetersäure, vereinigt die Lösung mit dem oben genannten Filtrat und füllt im Meßkolben zur Marke auf. Wird auf diese Weise nicht vollkommen gelöst, so schließt man noch einen Sodaufschluß an. Zur Uranabtrennung muß die Lösung nun von etwa vorhandenen SO_4^{2-} und Cl^- befreit werden. — a) Bei Anwesenheit von Phosphorsäure. Man extrahiert 1 ml der Probelösung, die mit 4 ml Salpetersäure (1:1) und 16 ml Aluminiumnitratlösung ($360 \text{ g Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

+ 60 ml dest. Wasser + 40 ml konz. Salpetersäure) versetzt wurde, mit 5 ml Äthylacetat, wäscht den Extrakt mit 10 ml Ammoniumnitratlösung (660 g Ammoniumnitrat und 66 ml konz. Salpetersäure zum Liter auffüllen) und bewahrt die organische Phase im Kühlschrank auf. — *b) Bei Abwesenheit von Phosphat.* Hier wird 1 ml Probelösung mit 1 ml konz. Salpetersäure und 8 g Magnesiumnitrat-hexahydrat versetzt, auf 10 ml aufgefüllt und mit 5 ml Äthylacetat extrahiert. Bei Anwesenheit von mehr als 2 g Eisen(III)/l wäscht man den Extrakt wie oben. — Man bereitet nun einen Schmelzkuchen aus 10% Natriumfluorid und 90% eines Gemisches aus gleichen Teilen Soda und Pottasche. 2,5 g des Schmelzkuchens werden in ein Platin- oder Goldschälchen von 22 mm $\varnothing$ und 5 mm Höhe auf $\pm 0,1$ g genau eingewogen, mit 0,1 ml der Äthylacetatlösung versetzt und für 15 min bei 50–60° C getrocknet. Man erhitzt anschließend 5 min in einem auf 750° C vorgeheizten Ofen, läßt erkalten und mißt nach 10–12 Std die durch UV-Strahlung erregte Fluoreszenz bei 550 nm. Die Herstellung der Eichkurve wird wie bei der Probe vorgenommen.

¹ PRICE, G. R., R. J. FERRETTI u. S. SCHWARTZ: *Analyt. Chemistry* **25**, 322 (1953); vgl. diese Z. **146**, 371 (1955). — ² Atompraxis **6**, 41–43 (1960). Österr. Stickstoffwerke A.G., Linz/Donau. KLAUS BRODERSEN

Die Bestimmung von Uran(VI) durch dessen Reduktion zu U^{III} in einem Jones-Reduktor mit Zinkamalgalam als Reduktionsmittel wurde von J. H. KENNEDY¹ untersucht. — Ausführung. Ein 5%-Hg-haltiges Zinkamalgalam (20 mesh) wird in eine Bürette eingefüllt, mit 1 m Salzsäure (500 ml) gewaschen, die UVI-Lösung wird mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 50 ml/min durch die Säule geschickt und mit 200 ml Salzsäure nachgewaschen. Die reduzierte Uran-Lösung wird in 15 ml einer 0,5 m Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung, durch die 5–10 min lang N₂ geleitet worden ist, aufgefangen. Man setzt 10 ml Phosphorsäure und 8–10 Tr. Na-Diphenylaminsulfonatlösung zu und titriert die gebildete Äquivalent-Menge FeII mit Standarddichromatlösung bis zum ersten (1 min) beständigen Farbumschlag nach Purpurrot. Die Fehler betragen bis zu $\pm 0,5\%$. Die Reduktion mit Zn-Amalgalam soll bei über 5° C ausgeführt werden. Sulfat stört. — Es werden Anwendungsbeispiele dieser Titrationsmethode für Gemische von U mit Ti, Fe oder V diskutiert und die widersprechende Angaben über Farbe und Absorptionsspektrum von U^{III} in verschiedenen Lösungen durch spektrophotometrische Messungen geklärt; die Beständigkeit der U^{III}-Lösung wurde ebenfalls untersucht. In O₂-Abwesenheit sind in 1 m Salzsäure in einer Woche 50% U^{III} oxydiert.

¹ *Analyt. Chemistry* **32**, 150–152 (1960). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA). S. PRAKASH

Über die Abtrennung von Uran mit der Umkehrphasen-Verteilungschromatographie berichten A. G. HAMLIN und B. J. ROBERTS¹. — Arbeitsweise. 3 g Kel-F 300 („low density moulding powder“, 100–200 mesh) werden mit 3 ml gereinigtem, unhydrolysiertem Tributylphosphat vermischt und eine Aufschlammung des Gemisches in 5,5 m Salpetersäure in eine Bürette (7 mm lichte Weite) eingefüllt. 5–10 ml einer bis zu 50 mg U enthaltenden Uranlösung in 5,5 m Salpetersäure werden auf die so vorbereitete Chromatographie-Säule gegeben. Beim Eluieren mit 5,5 m Salpetersäure in 10 ml Portionen (3 mal) mit einer Geschwindigkeit von 1–2 ml/min erscheint der Verunreinigungspeak bei 10–12 ml Eluat. Danach kann das Uran mit 35 ml dest. Wasser schnell eluiert werden. Auf diese Weise werden bis 5 mg Uran in 99% iger Ausbeute erhalten; größere Mengen können mit entsprechenden Säulenlängen von einer Reihe von Verunreinigungen befreit werden. Auch radioaktive Folgeprodukte des Urans können von Uran abgetrennt

werden. Th, Pu^{IV} und Ce^{IV} werden jedoch auf der Säule zusammen mit dem Uran zurückgehalten. Weitere Arbeiten haben gezeigt, daß Ce^{IV} durch Reduktion zu Ce^{III} mit SO₂ und Pu durch HCl-Elution entfernt werden können.

¹ Nature (London) **185**, 527—528 (1960). Atomic Energy Authority, Capenhurst Works, Kr. Chester (England). S. PRAKASH

K. SINGH und D. PATNAIK¹ beschreiben eine *photolytische Trennungsmethode des Urans von Eisen bzw. Vanadium* in Analogie zur photolytischen Trennung des Urans von Th, Ce, La, und Al³, wobei jedoch bei Fe und V das p_H genau eingehalten werden muß. Das Uran wird als hydratisiertes Ammonium-Uran(IV)-fluorid gefällt, die genannten Elemente bleiben in Lösung. — *Arbeitsweise. a) Trennung von Eisen.* Zu einer Mischung von Eisen- und Uranstandardlösungen (125 mg Fe₂O₃, 471,5 mg U₃O₈) wurden 2,5 g Ammoniumbifluorid zugegeben, mit Ammoniak oder Salpetersäure wurde ein p_H von 2,0—2,5 eingestellt, hernach 30—50% Alkohol zugesetzt und auf 150 ml mit Wasser aufgefüllt. Die Lösungen wurden 4—5 Std dem Sonnenlicht ausgesetzt. Anschließend wurde das ausgefallene NH₄F · UF₆ · H₂O abfiltriert und mit 10%igem Alkohol gewaschen. Nach Aufkochen des Filtrates in Ammoniak wurde filtriert und zu U₃O₈ verglüht. — *b) Trennung von Vanadium.* Als Vanadiumstandard wurde Vanadylformiat verwendet. Ein Gemisch aus Uranylнитrat (500 mg U₃O₈), Vanadylformiat (439,2 mg V₂O₅) und Salpetersäure wurde fast zur Gänze eingedampft. Dabei wurde der größte Teil des Vanadiums ausgefällt. Nach Auffüllen auf 50 ml mit Wasser wurde filtriert und wie unter a) weiterverfahren. — Bei den Testanalysen wurde bei 93,5—94% Ausbeute ein 99,9%iges U₃O₈ erhalten.

¹ Proc. Indian Acad. Sci., A, **50**, 358—362 (1959). Ravenshaw Coll., Cuttack (Indien). — ² SINGH, K., B. SAHOO u. D. PATNAIK: Proc. Indian Acad. Sci. A **50**, 129 (1959); vgl. diese Z. **176**, 368 (1960). R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH

Über die gewichtsanalytische Bestimmung von Thallium als Dichromat in Gegenwart anderer Elemente berichtet N. I. BAŠILOVA¹ in Fortsetzung ihrer früheren Mitteilungen^{2,3}. Das bereits beschriebene Verfahren ist auch in salpeter- oder perchlorsaurer Lösung ausführbar (höchstens 18—20 g Perchlorsäure oder ca. 10 g Salpetersäure in 100 ml). Die Bestimmung verläuft störungsfrei bei Anwesenheit von Elementen, die in saurer Lösung keine schwer löslichen Chromate bilden (Zn, Cd, Fe, Al, Cu, Mg, Ni, Co, In, Ga, Ge, Sb, Tl^{III} und Cr^{III}). Elemente, die schwer lösliche Chromate bilden, stören die Bestimmung von 80 mg Thallium in saurer Lösung (10 g Säure in 100 ml) durch Fällung mit 1%iger Chromtrioxydlösung bis zu folgenden Toleranzgrenzen nicht: 0,05 g Hg(NO₃)₂ oder HgSO₄; 0,003 g Hg₂(NO₃)₂; 0,02 g Bi(NO₃)₃; 0,02 g Pb(NO₃)₂; 0,01 g AgNO₃. Barium verursacht keine Störungen.

¹ Ž. anal. Chim. **14**, 556—561 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kurnakov-Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. — ² BAŠILOVA, N. I.: Dokl. Akad. Nauk SSSR **118**, 289 (1958); Ž. anal. Chim. **13**, 545 (1958); vgl. diese Z. **171**, 209 (1959/60). DAMJANA VUKANOVIĆ

Blei. Eine polarographische Bestimmungsmethode von Blei in sehr verdünnten (10⁻⁷ m) Lösungen beschreiben A. G. STROMBERG und V. E. GORODOVYCH¹. Sehr kleine Konzentrationen können am besten mit Hilfe von anodischen Oscillogrammen bestimmt werden, wenn vorher eine Anreicherung des zu bestimmenden Elementes als Amalgam erfolgt. Die Apparatur und der experimentelle Vorgang unterscheiden sich nicht von den in der Literatur schon bekannten Verfahren. Benutzt werden stationäre Quecksilberelektroden und 0,1 n KCl-Lösung als Grundelektrolyt. Sauerstoff wird mit Kohlenstoffdioxid entfernt, gemischt wird mit einem Magnetrührer. Die Elektrolyse wird bei —0,8 V (gemessen gegen gesätt.

Kalomelektrode) durchgeführt. Danach wird das Potential mit einer Geschwindigkeit von 200–400 Millivolt/min auf 0 gesenkt und die Stromänderungen mittels eines Spiegelgalvanometers auf Photopapier registriert oder kompensiert. Die so gemessenen Werte sind gut reproduzierbar. Größerer Überschuß von Zink stört die Bestimmung nicht.

¹ Zavodskaja Laborat. **26**, 46–48 (1960) [Russisch]. Polytechn. Inst. Tomsk.

O. GAUTSCH

Die Extraktionskonstante von Bleidithizonat zwischen Tetrachlorkohlenstoff und einer Pufferlösung aus wechselnden Mengen 0,5 n Citronensäure und 0,5 n Ammoniak wird von V. B. VOUK und O. A. WEBER¹ zwischen pH 5 und 11 bestimmt. Als Gesamtionenkonzentration wird in der wäßrigen Phase 0,3 eingestellt. Die Bleisalzlösung enthält 1 µg Pb/ml. Für die Verteilung des Bleidithizonats zwischen der organischen (o) und der wäßrigen Phase (w) gilt die Extraktionskonstante $K = [\text{PbDz}_2]_o \cdot [\text{H}^+]^2_w / [\text{Pb}^{2+}]_w \cdot [\text{HDz}^2]_o$, die zu $(1,42 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$ gefunden wurde. Mit einer halb so konzentrierten Pufferlösung, bei der aber durch Zusatz von Natriumnitrat ebenfalls die Ionenkonzentration 0,3 eingestellt wurde, ergab sich der sehr ähnliche Wert von $(1,39 \pm 0,18) \cdot 10^{-3}$. Für eine Mischung aus Citronensäure und 0,5 n KCN-Lösung dagegen wurde $(2,93 \pm 0,63) \cdot 10^{-4}$ gefunden.

¹ Analyst **85**, 46–51 (1960). Acad. Sci. and Arts, Zagreb (Jugoslawien).

G. DENK

Die molaren Extinktionskoeffizienten von Dithizon und Bleidithizonat in Tetrachlorkohlenstoff haben O. A. WEBER und V. B. VOUK¹ an den sehr sorgfältig gereinigten Materialien erneut bestimmt. Für die Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff ergeben sich bei 620 nm $36,4 \cdot 10^{-3}$, 520 nm $5,8 \cdot 10^{-3}$, 515 nm $5,4 \cdot 10^{-3}$ und 450 nm $21,4 \cdot 10^{-3}$. Für die molaren Extinktionskoeffizienten von Bleidithizonat werden gefunden bei 520 nm $72,9 \cdot 10^{-3}$, bei 620 nm $3,9 \cdot 10^{-3}$. Die Herstellung und Reinigung der Stoffe und Lösungen sind in der Originalarbeit sehr ausführlich beschrieben.

¹ Analyst **85**, 40–45 (1960). Inst. Med. Res., Acad. Sci. and Arts, Zagreb (Jugoslawien).

G. DENK

Ammoniak. Spuren von Ammoniak nach der Kjeldahl-Destillation bestimmen O. I. MILNER und R. J. ZAHNER¹ titrimetrisch mit 0,01 n Sulfaminsäure und Methylrot-Alphaazurin-Mischindicator. Als Vorlage dienen 25 ml 0,15%ige Borsäurelösung. Es werden 100 ml Destillat aufgefangen. Die Differenz zwischen der colorimetrischen Bestimmung (O. I. MILNER, R. J. ZAHNER, J. S. HEPNER und W. H. COWELL²) und der titrimetrischen Bestimmung beträgt im Bereiche von 50–250 µg Ammoniak weniger als 1 µg.

¹ Analyt. Chemistry **32**, 294 (1960). Socony Mobil Oil Co., Paulsboro, N. J. (USA). — ² Analyt. Chemistry **30**, 1528 (1958); vgl. diese Z. **174**, 80 (1960).

G. KAINZ

Störungen der Bestimmung von Ammoniak durch gleichzeitig vorhandene Nitrite beseitigen G. P. ALEKSANDROV und V. S. TICHONOVA¹ dadurch, daß sie mit Wasserstoffperoxyd die Nitrite in schwach saurer Lösung (Methylorange-Umschlag) zu den entsprechenden Nitraten oxydieren: Die gegen Methylorange neutralisierte Lösung wird in einem Volumen von 100–150 ml mit 3–5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt und 10–15 min gekocht. Dann wird Ammoniak wie üblich nach Alkalizugabe abdestilliert. Es lassen sich so noch 3,6 mg NH_4^+ neben 197,4 mg NO_2^- auf 0,1 mg genau bestimmen.

¹ Zavodskaja Laborat. **26**, 57 (1960) [Russisch]. Inst. f. Geologie der Mineralien, Akad. Wiss. Ukrain SSR.

H. WUNDERLICH

Nitrit. *Spuren salpetriger Säure* können nach Y. KATSUBE und J. H. YOE¹ colorimetrisch mit *Dinatrium-1-(4'-aminobenzolazo)-amino-8-hydroxynaphthalin-2',6-disulfonat* (I) bestimmt werden. Mit der entstehenden blauen Verbindung, die das Molverhältnis $I:NO_2^- = 1:1$ hat, können noch 0,1 ppm HNO_2 erfaßt werden. Das Beersche Gesetz gilt bis zu 2 ppm, bis 3 ppm sind die Werte noch reproduzierbar. As^{3+} , Br^- , Fe^{3+} , Co^{3+} , CO_3^{2-} , F^- , Hg^+ , Hg^{2+} , J^- , Mn^{2+} , MnO_4^- , MoO_4^{2-} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} und Zr^{4+} stören. Der Einfluß von Eisen wird durch ÄDTA ausgeschaltet. — *Arbeitsweise.* Eine Mischung aus 20 ml einer 0,4%igen ÄDTA-Lösung und 1 ml der Probeflösung (5–60 ppm HNO_2) versetzt man mit 2,5 ml einer 0,05%igen Lösung von I und 0,3 ml 6 n Salzsäure, mischt, verdünnt im Meßkolben auf 25 ml und mißt nach 10 min die Lichtabsorption zwischen 15 und 30° C bei 625 nm gegen eine Lösung der Reagentien. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve.

¹ Bull. chem. Soc. Japan **33**, 190–194 (1960). Himeji Techn. Inst., Himeji (Y. K.) und Univ. Charlottesville, Va. (USA). G. DENK

Neue Reagentien für die colorimetrische Bestimmung von Nitrit empfehlen L. S. BARK, R. CATTERALL, O. METH-COHN und H. SUSCHITZKI¹. Die *N*-(2-Aminophenyl)-Derivate von Piperidin, Pyrrolidin und Morpholin geben bei der Behandlung mit salpetriger Säure intensiv gefärbte, beständige Lösungen der Diazoniumsalze. Mit dem wasserlöslichen Hydrochlorid des Piperidinderivates entsteht eine intensive orange Farbe. Diese hat ihr Absorptionsmaximum bei 445 nm. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 0,1 µg bis 20 µg NO_2^- /ml gültig. Die Messung wird am besten bei 18–20° C und nach 40 min Stehen im Dunkeln ausgeführt. In der Dunkelheit verliert die Färbung bei 18° C innerhalb 24 Std weniger als 1% ihrer Intensität. Ce^{4+} , $Cr_2O_7^{2-}$ stören ab 10 µg/ml, VO_4^{2-} , MnO_4^- und H_2O_2 stören ab 50 µg/ml, NO_3^- stört ab 200 µg/ml. Die durch Fe^{3+} hervorgerufene Störung kann durch Zugabe von Fluoridionen vor dem Mischen der Reaktionspartner eliminiert werden. Ein 100facher Reagensüberschuß schadet nichts. Das Derivat des Morpholins gibt ein intensiv gefärbtes, lösliches Diazoniumsalz mit einem Absorptionsmaximum bei 435 nm. Das Pyrrolidinderivat ist nicht in dieser Weise verwendbar, da es im Licht in eine braun gefärbte Flüssigkeit übergeht. Die 3 Derivate lassen sich durch Kondensation von 1-Chlor-2-nitrobenzol mit den betreffenden Heterocyclen und anschließende Reduktion mit Eisen und Ammoniumchlorid (oder Raney-Nickel und Wasserstoff) herstellen.

¹ Chem. and Ind. **1960**, 375–376. Royal Techn. Coll., Salford, Lancs. (England). R. ELLMER

Hyponitritionen lassen sich nach H. M. STEVENS¹ in natronalkalischer Lösung mit einem Laufmittel aus 70 ml Äthanol, 30 ml Wasser und 2 g Natriumhydroxyd papierchromatographisch von Nitrat- und Nitriten sowie von Hydroxylamin abtrennen und durch Besprühen mit einer Mischung aus wäßriger Natriumperjodatlösung und Resoreinlösung in Eisessig identifizieren. Im absteigenden Verfahren wurden für Hyponitrit $R_f = 0,1$, für Nitrit, Nitrat und Hydroxylamin $R_f = 0,5–0,6$ gefunden. — Zur Darstellung von carbonatfreiem Natriumhyponitrit stellt der Verf. durch Auflösen von metallischem Natrium in warmem Quecksilber festes Natriumamalgam her, das im Quarztiegel geschmolzen, von anhaftenden Oxydkrusten befreit und in Petroläther gegossen wird. Das zerkleinerte Amalgam wird unter Stickstoff mit wenig destilliertem Wasser kurz auf 80° C erhitzt, dann rasch nacheinander mit Wasser, Äthanol, Aceton und Petroläther gewaschen und unter Petroläther aufbewahrt. Zu dem Amalgam läßt man bei 60–80° C unter Stickstoff langsam eine Lösung von 20 g Natriumnitrit in 60 ml Wasser zufließen, bis das Amalgam nahezu vollständig verflüssigt ist, läßt die Reaktion noch 5 bis 10 min laufen und trennt dann das Amalgam ab. Die wäßrige Lösung wird rasch

durch ein Papierfilter gesaugt und unter Stickstoff in einen 20fachen Überschuß von Äthanol gebracht. Nach 1 Std wird das auskristallisierte, reine Natriumhyponitrit über ein Papierfilter abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und über Phosphorperoxyd im Vakuum getrocknet.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 456–459 (1959). Univ. Bristol (England).

H. HARTKAMP

Die gaschromatographische Trennung des Stickstofftrifluorides vom Kohlenstofftetrafluorid an Kieselgel (0° C) und Aktivkohle (–21° C) beschreiben E. NACHBAUR und A. ENGELBRECHT¹. Als Trägergas dient Wasserstoff. Durch Gas-Verteilungschromatographie ist eine Trennung nicht zu erreichen. — *Apparatur*. Es wird ein Gaschromatograph nach CREMER und ROSELIUS² verwendet, zur Messung werden Thermistoren benutzt. Die Säulen bestehen aus Polyäthylenschläuchen mit einem Innendurchmesser von 4 mm und Längen zwischen 3 und 12 m. Die Probevolumina betragen 1–6 ml.

¹ J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 562–564 (1959). Univ. Innsbruck (Österreich). — ² CREMER, E., u. L. ROSELIUS: Angew. Chem. **70**, 42 (1958); vgl. diese Z. **164**, 143 (1958).

D. JENTZSCH

Die photometrische Bestimmung der Phosphorsäure als Vanadatomolybdatophosphorsäure untersuchen M. ISHIBASHI und M. TABUSHI¹ nach dem Differentialverfahren. Die Methode ist weniger empfindlich gegen Störelemente, Änderungen der Reagenskonzentration und Zeitabhängigkeit der Extinktion als die Phosphorsäurebestimmung als Molybdänblau; sie erreicht aber nicht die hohe Nachweisempfindlichkeit. Als besonders günstig haben sich für die Farbentwicklung bis 120 ppm P₂O₅, 0,4 m Perchlorsäure, 0,002 m Ammoniumvanadat- und 0,04 m Ammoniummolybdatlösungen ergeben. Der relative Fehler beträgt unter diesen Bedingungen 0,2–0,3%. Kleine Abweichungen von den angegebenen Konzentrationen beeinflussen die Bestimmung nur unwesentlich. Die Temperatur soll innerhalb $\pm 1^\circ$ C konstant bleiben. Eisen stört bis 100 ppm Fe₂O₃ nicht, ebenso Fluorid bis 10 ppm. Kieselsäure und größere Mengen Fluorid müssen durch Abrauchen mit Perchlorsäure entfernt werden.

¹ Jap. Analyst **8**, 815–820 (1959). [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) Kyoto Univ. (Japan).

H. SPECKER

Die komplexometrische Bestimmung von Phosphat und Sulfat im Gemisch beschreiben N. IRITANI und T. TANAKA¹. — *Arbeitsweise*. Die schwach saure Probelösung wird mit Ammoniumnitrat und Magnesiumnitrat versetzt und ammoniakalisch gemacht. Die Fällung von Magnesiumammoniumphosphat wird in Salzsäure gelöst und das Magnesium mit ÄDTA-Lösung bei Anwesenheit von Eriochromschwarz T titriert. Das Filtrat der Fällung wird zur Vertreibung des Ammoniaks erhitzt und mit Essigsäure angesäuert. Dann wird das Sulfat durch Zusatz einer abgemessenen Menge Bleinitrat und 25–30% Alkohol gefällt. Der Überschuß von Blei wird bei pH 5 mit ÄDTA-Lösung bei Anwesenheit von Xylenol-orange zurücktitriert. Auf diese Weise können 1–50 mg Sulfat und Phosphat mit einem Fehler von 0,1–0,3% titriert werden.

¹ Jap. Analyst **9**, 1–5 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) Shizuoka College Pharmacy (Japan).

R. ELLMER

Wismut. Das von R. H. CAMPBELL und M. G. MELLON¹ beschriebene *absorptiometrische Verfahren* zur Bestimmung von Wismut durch Reduktion von Phosphormolybdänsäure beruht auf der durch Wismut hervorgerufenen Steigerung der Reduktion von Phosphormolybdänsäure durch Ascorbinsäure. Ein

Zusatz von Wismut zu einer Lösung von Phosphormolybdänsäure und Ascorbinsäure verstärkt die Blaufärbung je nach Menge des Wismuts. Es handelt sich wahrscheinlich um eine katalytische Wirkung. Man mißt die Absorption am besten in 0,5 n schwefelsaurer Lösung bei 725 oder 825 nm. Bei Einhaltung der optimalen Bedingungen (2,0 ml 5%ige Ascorbinsäurelösung, 0,22 m Schwefelsäure oder Salpetersäure, $2,0 \cdot 10^{-4}$ m Molybdänphosphorsäure/50 ml Lösung [P:Mo = 1:12], 60 min Einwirkzeit bei Raumtemperatur im Hellen oder Dunkeln, Absorptionsmessung bei 725 nm) kann man 0,02–1,2 mg Bi/50 ml Lösung bestimmen. Bei Anwesenheit von Bleionen wird in salzsaurer Lösung gearbeitet. Störend wirken Cu, Fe, Sb^{III}, Sn^{IV}, As^V, J⁻, F⁻, Se^{VI}, V^V, W^{VI} und Silicat. Al, Cd, NH₄⁺, NO₃⁻, Pb, Zn, BO₃³⁻, Cl⁻ stören die Bestimmung nicht. — *Ausführung.* Man löst die Probe, die mindestens 0,02 mg Wismut enthält, in Salpeter- oder Schwefelsäure, bringt in einen 50 ml-Meßkolben, neutralisiert nach Zusatz von 2 Tr. 0,1%iger p-Nitrophenol-Indicatorlösung mit Ammoniak (1:3) bis zur Gelbfärbung und gibt 10 ml Reagens A oder B zu. Nachdem alles Wismuthydroxyd gelöst ist, versetzt man die Lösung mit 2,0 ml frisch bereiteter 5%iger Ascorbinsäurelösung, verdünnt zur Marke und läßt bei Zimmertemperatur 60 min stehen. Man mißt die Absorption bei 725 nm und vergleicht sie mit der Eichkurve, die man aus einer Wismutnitrat-Standard-Lösung nach dem eben beschriebenen Verfahren dargestellt hat. — *Wismutbestimmung in Lagermetallen.* Eine Probe, die 0,2–12,0 mg Wismut enthält, wird nach B. B. BENDIGO, R. K. BELL und H. A. BRIGHT² zuerst in Bromwasserstoff, der 10% Brom enthält, und Perchlorsäure gelöst, dann das gesamte Arsen, Antimon und Zinn verflüchtigt, und das Wismut als Oxychlorid gefäällt; dieses wird dann in Salpetersäure gelöst, mit dest. Wasser verdünnt und unter Zugabe von p-Nitrophenol-Indicator wie oben bestimmt. Der relative Fehler bei Bleilagermetallen ist durchschnittlich 2,2%, die Standard-Abweichung 0,006%; relativer Fehler bei Zinn-Lagermetallen ist 4,5%, Standard-Abweichung 0,008%. — *Reagens A.* Man gibt 61,0 ml konz. Schwefelsäure zu 400 ml dest. Wasser; die abgekühlte Lösung fügt man zu einem Gemisch aus 20 ml 0,05 m KH₂PO₄- und 120 ml 0,1 m Natriummolybdatlösung, verdünnt mit dest. Wasser auf 1 l und bewahrt die Lösung im Polyäthylengefaß auf (1,0 · 10⁻³ m Natriummolybdat; 1,1 m Schwefelsäure). — *Reagens B* wird genau wie A hergestellt, jedoch mit 139,0 ml konz. Salpetersäure an Stelle der Schwefelsäure.

¹ Analyt. Chemistry **32**, 54–57 (1960). Purdue Univ. Lafayette, Ind. (USA). —

² J. Res. Nat. Bur. Standards **47**, 252 (1951).

LISELOTT JOHANNSEN

V. S. SOTNIKOV und I. P. ALIMARIN¹ schlagen zur *Bestimmung von Wismut* 2 neue Reagentien vor: Ammoniumphenylselenit (C₆H₅SeO₂NH₄) (I) und Ammoniumnaphthylselenit (C₁₀H₇SeO₂NH₄) (II), welche mit Wismut kristalline schwerlösliche Salze [Bi(C₆H₅SeO₂)₃ bzw. Bi(C₁₀H₇SeO₂)₃] bilden. Diese können entweder bei 110–120°C getrocknet und dann ausgewogen oder iodometrisch titriert werden. Die Grenzverdünnungen sind für I: 1:400 000; für II 1:650 000. Ag, Be, Ca, Al, Zn, Mn, Ni, Co, Cd, Cu, Pb (p_H < 4!) und andere Metalle stören nicht. Die Probelösung soll nicht stärker als 0,3 normal an Salpetersäure sein. Zur Titration wird der ausgefällte Niederschlag in etwas Salzsäure unter Zugabe von 0,5–1 g Weinsäure gelöst und mit Wasser verdünnt. Nach Zugabe von Kaliumjodid wird das freigewordene Jod potentiometrisch oder amperometrisch mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Nach der Gleichung: 2C₆H₅SeO₂H + 6J⁻ + 6H⁺ = (C₆H₅Se)₂ + 3J₂ + 4H₂O entspricht 1 Bi 9Na₂S₂O₃ (da 1 Bi ≅ 3C₆H₅SeO₂H). 5–20 mg Bi lassen sich so mit einem Fehler von weniger als 0,5% bestimmen.

¹ Z. anal. Chim. **14**, 710–713 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov- Univ. Moskau (UdSSR). H. WUNDERLICH

Für die spektrophotometrische und absorptimetrische Mikrobestimmung von Vanadium mit ÄGTA beschreiben F. BERMEJO-MARTÍNEZ und M. PAZ-CASTRO¹ folgende *Arbeitsweise*: In ein 25 ml-Meßkölbchen gibt man einen Teil der zu untersuchenden Lösung, 2 ml der ÄGTA-Lösung (5%ige Di-Na-Salzlösung), 10 ml Pufferlösung von pH 1,80 (nach CLARK und LUBS) und 1 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung und füllt mit Wasser auf 25 ml auf. Man homogenisiert und mißt die Absorption bei 426 nm oder einem entsprechenden Filter. Eine Blindwertbestimmung wird mit dest. Wasser durchgeführt. Der pH-Wert wird mit einem Beckman-pH-Meter kontrolliert. Das Beersche Gesetz wird im Bereich von 3–120 µg V/ml bei der photometrischen und von 1–120 µg bei der spektrophotometrischen Methode befolgt. — Eisen- und Titanionen müssen entfernt werden, da sie Färbungen geben. Höhere Konzentrationen von Cu, U, Mo und W-Ionen stören ebenfalls.

¹ Inform. Quím. analít. **14**, 20–23 (1960). Fac. Cie., Santiago de Compostela (Spanien).
IRMGARD PFITZER

Über die Trennung von Niob und Tantal durch Extraktion mit Tributylphosphat berichten D. I. RJABČIKOV und M. P. VOLYNEC¹. — *Arbeitsvorschriften*. Die Tantal-Niob-Legierung wird durch Glühen bei 800–900° C im Muffelofen in die Oxyde übergeführt. Die Einwaage von 0.5 g wird mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und die Schmelze mit konz. Schwefelsäure ausgelaugt. Die aus verd. Lösung gefällten Hydroxyde werden abfiltriert, getrocknet und im Kunststoffgefäß in 1 m Flußsäure gelöst. Zur 2maligen Extraktion (bei 20° C) wird ein mit 1 m Flußsäure gesätt. Gemisch von 80% Tributylphosphat und 20% Kerosin benutzt. Das Phasenverhältnis ist 1:1. Niob wird in der wäßrigen Phase und Tantal in den vereinigten organischen Phasen (nach Rückextraktion mit 4%iger Ammoniumoxalatlösung und Borsäure) bestimmt. Nach Zusatz von Schwefelsäure dampft man bis zum Auftreten von SO₃-Nebeln ein, verdünnt mit Wasser und fällt Niob und Tantal mit Phenylarsonsäure oder Ammoniak. Der Niederschlag wird gegläht und beide Metalle werden als Pentoxyde gewogen. Der relative Fehler schwankt bei der Tantalbestimmung zwischen 0 und 16%. Die Trennung in einer Verteilungskolonne (Zahl der idealen Stufen 4; Länge einer idealen Stufe $h_e = 144$ mm) mittels oben benutzter Reagentien liefert aus dem Tantal-Niob Gemisch (5:1) nach einem Durchlaufen 99,7–100%iges Niob.

¹ Ž. anal. Chim. **14**, 700–704 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadski-Inst. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.

DAMJANA VUKANOVIĆ

Über die elektrometrische Bestimmung von Sauerstoff in wäßriger Lösung berichten G. S. JAMES und M. J. STEPHEN¹. Sie machen sich die Reaktionsfähigkeit des Chrom(II)-ions gegenüber Sauerstoff zunutze und erreichen Genauigkeiten bis ~ 98%, auch bei geringer Sauerstoffkonzentration, wie 3 Teile Sauerstoff auf 10⁸ Teile Wasser. Das Chrom(II)-Reagens bereiten sie elektrolytisch mit Bleielektroden in der zu untersuchenden Lösung; die verwendete Apparatur registriert sofort einen Überschuß an Cr²⁺ der den Endpunkt der coulometrischen Titration anzeigt. Um den Endpunkt scharf zu bestimmen, muß die Lösung eine hohe Chloridkonzentration aufweisen. Die Apparatur besteht aus einem Coulometer, das mit der Platin-Indicator-Elektrode und einer gesätt. Kalomelektrode in Reihe geschaltet ist. Die elektrische Verbindung zwischen der Zellenlösung und der Standard-Kalomelektrode wird über eine agar-gesätt. Kaliumchloridbrücke hergestellt. Als Testlösung wurde Wasser, das mit Sauerstoff gesättigt und dann 2 Std der Atmosphäre ausgesetzt war, in der Zelle, die vorher mit reinem Stickstoff gespült war, titriert. Diesen reinen Stickstoff erhält man aus normalem, käuflichem Stickstoff, der zuerst durch 3 Reinigungstürme mit alkalischer Pyrogallol-Lösung,

dann durch einen Turm mit amalgamiertem Zn, der mit 0,3 n Chromsulfat in 2 n Schwefelsäure aufgefüllt ist, und zuletzt durch dest. Wasser geleitet wird. — *Ausführung.* Die Zelle wird zuerst mit gereinigtem Stickstoff gespült, der dann durch Quecksilber ersetzt wird. Durch Senken des Hg-Tankes tritt die Wasserprobe, die auf ihren Sauerstoffgehalt untersucht werden soll, und dann die luftfreie CrCl_3 -Lösung in die Zelle ein. Das Potential der Generatorkathode gegen die gesätt. Kalomel-elektrode variiert bei einem Generatorstrom von 4,110 Milliamp. zwischen 0,85 und 0,87 Volt. — Ein geringer Rest Sauerstoff verblieb bei der Reinigung des CrCl_3 . Die in 130 ml (Zellvolumen) enthaltene Menge entsprach einer Regenerierungszeit von 6 sec bei 4,110 Milliamp., d. h. $1,57 \cdot 10^{-5}$ g Sauerstoff/l Lösung, und wurde vor Beginn der Titration bestimmt und als Blindwert angenommen. Dann wurde die Titration durchgeführt und völlige Übereinstimmung mit den nach dem Verfahren von WINKLER gefundenen Werten erhalten. Die Endpunkte der Titrations wurden graphisch als Galvanometerablenkung in den Generator-Strömungszeit/Indicatorstromkurven gefunden. Die neue Methode bietet den Vorteil, daß keine Standardlösungen und nur eine desoxydierte Cr^{2+} -Lösung benötigt werden.

¹ Analyst 85, 35—39 (1960). Univ. of the Witwatersrand, Johannesburg (Südafrika).
LISELOTT JOHANNSEN

Die gelben Komplexverbindungen des Tellurs mit Thioharnstoff, die dem qualitativen Nachweis und der photometrischen Bestimmung von Tellur(IV) zugrundeliegen, hat J. VŘEŠTÁL¹ eingehend untersucht. Es wurden folgende Verbindungen isoliert: $\text{Te}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Te}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4\text{X}_2$, $\text{Te}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , HC_2O_4^- bzw. $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$). Die Verbindungen gehören zu einem bisher nicht beschriebenen Typ von Tellurverbindungen. Es sind Thiocarbamidotellur(II)-salze, also Derivate des positiv 2 wertigen Tellurs.

¹ Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 443—450 (1960). Militär-Akad. Brno (ČSR).
A. KURTENACKER

Die elektromagnetische Trennung der Isotopen von Tellur, Thallium, Blei und Bromid in nichtflüchtigen Verbindungen (TlCl , PbCl_2 , PbJ_2 , AgBr) und in freiem Tellur beschreibt W. ŽUK¹. Er erläutert die Theorie seiner Trennungsapparaturs (magnetische Linse von 90°) und die Konstruktion der Ionenquelle (Lichtbogen) und des Elektromagneten. Für jedes Element wird die Trennausbeute angegeben.

¹ Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sect. AA, 12, 1—14 (1960) [Polnisch].
(Mit engl. Zus.fass.) UMCS, Lublin (Polen).
KLAUS BRODERSEN

Fluor. Die Dampfdestillation von Fluor aus perchlorsaurer Lösung unterziehen E. J. FOX und W. A. JACKSON¹ einer genauen Untersuchung. Dabei stellen sie fest, daß das Fluor nicht wie bisher angenommen worden ist, als Siliciumfluorwasserstoffsäure sondern als Flußsäure oder ihr Hydrat überdestilliert. Ein Zusatz von Quarz oder Kieselsäure ist deshalb falsch und überflüssig. Die in der Probe anwesende Kieselsäure bleibt als Hydrat im Kolben zurück. — Verff. beschreiben eine geeignete Apparatur zur Dampfdestillation. In einer entsprechenden Anordnung können gleichzeitig 6 Ansätze erhitzt und destilliert werden. Die Temperatur wird mit Relais automatisch auf $125 \pm 0,2^\circ \text{C}$ eingestellt. Untersucht werden *Opalglas*, *Ofenschlacke* und *Pembroke-Ton* mit 1,25—21% F, 6—30% Al_2O_3 , 8—45% CaO , 0,22—25% P_2O_5 , und 17—68% SiO_2 . — Zur Bestimmung des Fluors wird die Probe mit 10—25 mg F mit 5 ml Wasser und 10 ml 50% iger Perchlorsäure dampfdestilliert. Es soll Dampf eingeleitet werden, bevor die Lösung erhitzt wird, oder mindestens bevor sie zum Sieden kommt. Man sammelt etwa 100 ml Destillat je Stunde. Das Destillat jeweils 1 Std wird auf 100 ml gebracht, mit Natronlauge neutralisiert und

mit 0,1%iger Natriumalizarinsulfonatlösung als Indicator versetzt. Man puffert durch Zugabe von 1 ml 0,85 n Essigsäure (50 ml Eisessig auf 1 l verdünnt) auf pH 3 und titriert mit Thoriumnitratlösung. Der Fehler, der durch die nicht ganz vollständige Destillation des Fluors auftritt, und der, der bei der Titration durch den Verbrauch der Indicatorlösung bedingt ist, sind entgegengesetzt etwa gleich und heben sich auf. Man erhält also Mol Fluorid/l = $10 \cdot 1,018 \cdot \text{ml-Verbrauch an } 0,1 \text{ n Thoriumnitratlösung}$. — Al und Si vermindern die Menge an überdestillierendem Fluorid durch Komplexbildung in der Lösung. Während bei einem einfachen Fluorid 1 Std genügt, werden bei Aluminiumfluoridtrihydrat etwa 9 Std benötigt. Verff. schlagen deshalb eine Doppeldestillation vor. Die erste Destillation wird bei 160° C durchgeführt, die unkondensierten Dämpfe werden durch einen zweiten Kolben mit Perchlorsäure geleitet, der auf 125° C gehalten wird. Durch diese Arbeitsweise kann in 1,5 Std eine vollständige Destillation erreicht werden, während bei der einfachen Destillation in 14 Std nur 90% wiedergefunden werden.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1657—1662 (1959). Fertilizer Invest. Res. Branch, Soil a. Water Conservation Res. Div., Beltsville, Md. (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Über die Verwendung von Lanthanchloranilat als direktes colorimetrisches Reagens für die Fluoridbestimmung berichten L. FINE und E. A. WYNNE¹. Bei Fluorkonzentrationen zwischen 2 und 100 µg/ml leistet das neue Reagens gute Dienste bei pH 6,5 mit 0,01 m Natriumsuccinat/Bernsteinsäure-Puffer und ist anwendbar für Wasser-, Stahl-, Petroleum- und pharmazeutische Analysen. Die Empfindlichkeit kann von 100 µg auf 200 µg gesteigert werden durch Verwendung von 0,1 m Acetatpuffer bei pH 4,6. Wichtig ist für alle Bestimmungen die Entfernung störender Kationen, am einfachsten durch Ionenaustausch mit Amberlite IR-120. Von den untersuchten Anionen stören nur Phosphat und Molybdat; deshalb ist eine besonders gründliche Reinigung der Glasgefäße (Chromsäure-Schwefelsäure!) angebracht. Zur Vorbehandlung müssen organische Fluorverbindungen in einem Schöninger-Kolben verbrannt und anorganische Fluoride durch den Ionenaustauscher geschickt werden. Die Farbentwicklung ist von der Menge des zugesetzten Chloranils und der Zeit abhängig. Bei einem Zusatz von 0,2 g Lanthanchloranilat war die Färbung nach 30 min konstant und blieb 24 Std bestehen. Das Beersche Gesetz wird bis zu etwa 200 µg/ml befolgt. Die Genauigkeit im sichtbaren Bereich beträgt etwa 1%. Bei einem Fluoridgehalt von 0,5—4,0 µg liegt die größte Empfindlichkeit der Bestimmung bei Absorptionen bei 330 nm im ultravioletten Bereich. — *Ausführung.* Zu einer Probe, die aus der Ionenaustauschersäule eluiert wurde, oder der Lösung aus der Verbrennungsapparatur gibt man in einem 100 ml-Kolben 10 ml 0,1 m Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösung (pH 4,6), füllt mit einem Gemisch aus Methylcellulose und dest. Wasser (1:1) auf 100 ml auf, gibt 0,2 g Lanthanchloranilat zu und läßt 30 min stehen, während der man alle 3 min kräftig durchschüttelt. Dann filtriert oder zentrifugiert man die Lösung ab, liest die Absorption an einem Fisher-Elektrophotometer ab und vergleicht den Wert mit dem einer Testlösung. Bei Verwendung des Beckman DU- oder B-Spektrophotometers nimmt man die 10 mm-Quarzelle (530 nm Wellenlänge). Größere Empfindlichkeit erhält man noch mit dem Beckman DU- oder DK-2-Spektrophotometer und einer 50 mm-Quarzelle.

¹ Microchemic. J. **3**, 515—522 (1959). Fisher Sci. Co., Chem. Manuf. Div. Fair Lawn, N. J. (USA). LISELOTT JOHANNSEN

Zur Fluorbestimmung in Phosphoro- und Phosphonofluoridaten setzen S. SASS, N. BETSCH und C. U. MORGAN¹ mit alkoholischer Natriumäthylatlösung um und können das entstandene Fluorid neben dem Phosphorsäureester nach der

*Thorium-Alizarin-Methode*² bestimmen. Durch die neue Methode ist es möglich, zwischen Fluorid und gebundenem Fluor in den Proben zu unterscheiden. — *Gesamtfluor*. Bei 25° C reagiert Natriumäthylat in Äthanol mit allen in Frage kommenden Verbindungen unter Austausch der Fluoratomene gegen Äthoxygruppen. Das gebildete Fluorid kann bei leicht hydrolysierbaren Fluoridaten schon nach 5 min bestimmt werden (Thorium-Alizarin). Schwer hydrolysierbare Verbindungen müssen vorher am Rückfluß mit Natriumäthylat in Äthanol oder Alkoxyden und den entsprechenden Alkoholen gekocht werden. — *Ionisiertes und hydrolysierbares Fluor*. In saurem Medium (p_H 3) zeigen *Alkyl-alkylphosphonofluoridate*, *Hydrogen-alkylphosphonofluoridat*, *Alkylphosphonofluoro-chloridate* und *Diisopropyl-phosphorofluoridate* nach 0,5 Std kaum Hydrolyseerscheinungen. Erst bei p_H 9 wird die Hydrolyse rascher. Man kann also in saurer Lösung mit einer Genauigkeit von 0,5% das ionisierte Fluorid und das hydrolysierbare Fluorid (Thorium-Alizarin) (1 Fluor aus *Phosphonodifluoridat*) bestimmen. — *Differenzierung zwischen ionisiertem und hydrolysierbarem Fluor*. Werden Proben von *Difluoridaten* untersucht, in denen nur ein Fluor hydrolysierbar ist, sollte das gefundene Fluorid etwa die Hälfte des Gesamtfluors sein. — Die eigentliche Unterscheidung zwischen ionisiertem und hydrolysierbarem Fluor erfolgt durch *acidimetrische Titration*. Mit 0,1 n Natronlauge gegen den Mischindicator Bromkresolgrün-Methylrot (p_H 5,1) titriert man die freie Phosphon- und Phosphorsäure, Fluorwasserstoffsäure und 2 Äquivalente der Hydrolyse von Alkyl-phosphonodifluoridat. Titriert man in absolutem Äthanol mit 0,1 n Lösung eines tertiären aliphatischen Amines, werden nur die freien Säuren erfaßt, da eine Hydrolyse nicht stattfindet. Die Differenz beider Bestimmungen entspricht dem hydrolysierbaren Fluorid.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1970—1974 (1959). Army Chem. Cent., Md. (USA). —

² WILLARD, H. H., u. O. B. WINTER: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934); HOSKINS, W. M., u. C. A. FERRIS: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 6 (1936); ARMSTRONG, W. D.: J. Amer. chem. Soc. **55**, 741 (1933); vgl. diese Z. **99**, 301 (1934).

KLAUS BRODERSEN

Zur Bestimmung von Jod in Thallium(I)-jodidniederschlägen erwärmen E. JEUNG und E. H. HUFFMAN¹ die Aufschlammung des Niederschlags von der Größenordnung 10 mg mit 10 ml einer 10%igen Lösung von Natriumacetat in Eisessig (p_H 5) und 10 Tr. Brom. Um vollständige Oxydation des Thalliums und des Jods zu erreichen, muß die Mischung unter Umständen noch bis zu 16 Std bei Raumtemperatur stehen bleiben. Dann wird mit 10 ml Wasser und 7 Tr. 88% iger Ameisensäure das überschüssige Brom reduziert. Nach Zusatz von 0,5 g KJ und 5 ml 1 m Schwefelsäure wird mit 0,02 m Thiosulfatlösung gegen Stärke titriert. Die Reaktion verläuft in der Nähe des Endpunktes sehr langsam. — Das Verfahren wurde für die Analyse von Thalliumjodid ausgearbeitet, welches für radioaktive Bestrahlungsversuche verwendet wird.

¹ Analyt. Chemistry **32**, 152—153 (1960). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

G. DENK

Die Zusammensetzung der Eisen(III)-rhodanokomplexe in wäßrigen und nicht-wäßrigen Lösungen haben A. OKÁČ und M. HNILIČKOVÁ¹ spektrophotometrisch eingehend untersucht. Die Versuche zeigen, daß in verd. schwachsauren Eisen(III)-rhodanidlösungen, die in der Photometrie angewendet werden, überwiegend der 1:1-Komplex (FeSCN)²⁺ enthalten ist, der ein Absorptionsmaximum bei 455 nm besitzt und bei p_H 1,5 seine größte Beständigkeit aufweist. Erst bei Rhodanidkonzentrationen 0,013 m und höher machen sich höhere Rhodanidkomplexe bemerkbar. — Eisen(III)-rhodanidlösungen in Äthanol, Aceton und Dioxan enthalten

neben dem 1:1-Komplex den 1:2-Komplex $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, der besonders in sauren Lösungen bei Rhodanidüberschuß überwiegt und in den Dioxanlösungen am beständigsten ist. Beim Ausschütteln mit Äther geht der nicht dissoziierte 1:3-Komplex $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ in den Äther über, bei hohen Rhodanidkonzentrationen befindet sich auch etwas Rhodanwasserstoffsäure in der ätherischen Lösung; die Verbindung $\text{H}[\text{Fe}(\text{SCN})_4]$ ist nicht nachzuweisen. Bei potentiometrischen Titrationen treten die Komplexe wegen ihrer verhältnismäßig geringen Stabilität nicht in Erscheinung.

¹ Coll. czechoslov. chem. Commun. **25**, 68—75 (1960). Univ. Brno (Brünn) (ČSR). A. KURTENACKER

Die komplexometrische Titration von Eisen neben Aluminium gelingt nach D. G. DAVIS und W. R. JACOBSEN¹ bei pH 1 gegen Sulfosalicylsäure als Indicator. Da der Farbumschlag sehr schlecht zu erkennen ist, erfolgt die Endpunktsanzeige spektrophotometrisch. Bei einer Eisenkonzentration von mindestens 10^{-2} m betragen die Fehler 0,3%, auch noch bei der doppelten Menge Aluminium gegenüber Eisen. — *Ausführung.* In 60—80 ml der Probelösung stellt man mit konz. Natriumacetatlösung pH 1,0—1,1 ein (pH -Meter), gibt 8—10 Tr. einer 2%igen wäßrigen Lösung von 5-Sulfosalicylsäure hinzu und titriert unter magnetischem Rühren mit ÄDTA-Lösung, die bei pH 1,2—1,4 gegen eine Wismutsalzlösung unter Zusatz von Ascorbinsäure eingestellt wird. Die Titration wird bei 510 nm spektrophotometrisch verfolgt.

¹ Analyt. Chemistry **32**, 215—217 (1960). Georgia Inst. of Technol. Atlanta, Ga. (USA). G. DENK

Kobalt. Die spektrophotometrische Analyse von Kobalt mit Nitroso-R-Salz arbeiten W. HAERDI, J. VOGEL, D. MONNIER und P. E. WENGER¹ für die Bestimmung von Spuren Kobalt (Größenordnung 10^{-6} — 10^{-9} g) aus. Die Extinktion wird bei 520 nm gemessen; die Hauptmenge des überschüssigen Reagenses wird durch Salpetersäure zerstört, kleine, noch zurückbleibende Mengen beeinträchtigen die Messung kaum. FeII und CrIII stören. — *Ausführung.* 1 ml der Probelösung versetzt man in einem 5 ml-Zentrifugenglas mit 2 ml einer 10%igen Natriumacetatlösung, die mit Eisessig auf pH 6 gebracht wird und mit 0,5 ml einer 0,05%igen wäßrigen Lösung von Nitroso-R-Salz, erwärmt 1 min im Wasserbad, gibt 0,5 ml konz. Salpetersäure hinzu und erwärmt noch 30 sec weiter. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 5 ml, zentrifugiert 15 min bei 2000 U/min und mißt die Lichtabsorption in einer 1 cm-Zelle (Volumen 1—3 ml) gegen eine Lösung der Reagentien. — Für sehr kleine Flüssigkeitsmengen werden Mikroküvetten empfohlen. Man kann sie entweder selbst herstellen, indem man aus einem Glasrohr von 3,5 mm Durchmesser Stücke von 1 cm Länge ausschneidet und beiderseits verschleißt (Volumen 0,1 ml), oder man kann käufliche 1 cm-Mikroküvetten mit einem Volumen von 0,002—0,2 ml verwenden. Man braucht dann nur 0,1 ml Probelösung, die man mit 0,2 ml der Pufferlösung (pH 6) und 0,05 ml Reagenslösung versetzt. Die Mischung läßt man 1 min im Wasserbad stehen, gibt 0,05 ml konz. Salpetersäure hinzu, hält sie weiter 30 sec warm, zentrifugiert 10 min (10000 U/min) und mißt die Extinktion. 0,003 μg Co können so mit einem Fehler von maximal 30% bestimmt werden. Die Werte entnimmt man Eichkurven. — Für alle Versuche wird bidest. Wasser verwendet.

¹ Helv. chim. Acta **42**, 2334—2342 (1959). Univ. Genf (Schweiz). G. DENK

Einige Mikrogramm Kobalt(II) je Milliliter lassen sich bei pH 3 mit o-Phenanthrolin und Eisen(III)-chlorid nachweisen, berichten F. VYDRA und R. PŘIBIL¹. Die Reaktion führt zur Bildung von Kobalt(III) und dem rot gefärbten Eisen(II)-

o-Phenonthrolin-Komplex. Die Reaktion eignet sich zum Kobaltnachweis. Sie läßt sich auch *potentiometrisch* (Pt-Kalomel-Elektrodenpaar) verfolgen und wird zur Zeit von den Verff. im Hinblick auf weitere analytische Anwendung untersucht.

¹ Talanta (London) **3**, 103–104 (1959). Akad. Wiss. Prag (ČSR).

KLAUS BRODERSEN

Zur Abtrennung des Kobalts durch Ionenaustausch bei Mengen von 1 μg und weniger haben J. VOGEL, D. MONNIER, W. HAERDI und P. E. WENGER¹ sorgfältige Untersuchungen, besonders im Hinblick auf Verluste und Einschleppungen bei den verschiedenen analytischen Operationen, angestellt. Sie bedienen sich hierbei weitgehend der Indizierung mit ⁶⁰Co. Es werden im einzelnen folgende Arbeitsgänge untersucht: Extraktion mit HCl-haltigem Äther (zur Trennung von Eisen), Behandlung einer stark salzsauren Lösung mit dem Anionenaustauscher Dowex 1-X8, Extraktion durch Dithizon aus ätherischer Lösung, Auswaschen des Kobaltdithizonates durch 2 ml 0,1 n Salzsäure, Mineralisierung durch Perchlorsäure und Aufnahme in bidest. Wasser. Die Verluste sind in dieser Reihenfolge im Mittel: 5(0%), 2,5, 5, 1,5, 1, so daß im Mittel 84% Co erfaßt werden. — *Die Extraktion mit HCl-haltigem Äther* ist bei der Untersuchung von Stählen notwendig, weil bei sehr kleinen Kobaltmengen die Austauschertrennung unbefriedigend ist. — *Trennung durch Anionenaustausch*. Dowex 1-X8 (100–200 mesh) befindet sich in einem Glasrohr von 8 mm innerem Durchmesser in einer Schichthöhe von 120 mm. Er wird mit Salzsäure in üblicher Weise vorbehandelt und schließlich mit 5 ml 9 n Salzsäure gesättigt. 10–20 ml 9 n Salzsäure, in der die Probe gelöst ist, werden durch den Austauscher geschickt, der mit 20 ml derselben Säure gewaschen wird. Dabei werden Nickel, Mangan, Alkali- und Erdalkalimetalle quantitativ entfernt. Das Kobalt wird durch 30 ml 4 m Salzsäure eluiert. Die mit 1 ml 0,1 n Kaliumchloridlösung versetzte Lösung wird zur Trockene verdampft, der Rückstand in 1 ml Wasser aufgenommen und das Kobalt spektralphotometrisch oder polarographisch bestimmt. Die hier angegebene Austauschermenge (etwa 6 ml) kann gemäß den vorliegenden Bedingungen (Anwesenheit fremder Ionen) etwas verändert werden, sie hat jedoch eine günstige Trennwirkung bei erträglichem Verlust an Kobalt. — *Die Versuche zur Rückextraktion des Kobalts* aus der Lösung seines Dithizonates in Äther oder Tetrachlorkohlenstoff durch Salpetersäure oder Salzsäure sind unbefriedigend verlaufen, a) weil der Verteilungskoeffizient ungünstig ist, b) weil durch die erforderliche große Menge Säure Verunreinigungen eingeschleppt werden, und c) weil die Zersetzungsprodukte des Dithizons in der wäßrigen Lösung die polarographische Bestimmung stören. Deshalb muß das Kobaltdithizonat auf andere Weise zerstört werden. — *Zerstörung des Dithizons*. Veraschung oder Anwendung von konz. Salpetersäure sind unbrauchbar. Nur bei Gegenwart von viel organischer Substanz (nach dem Verdampfen des organischen Lösungsmittels) wird zuerst mit konz. Salpetersäure behandelt. Dann wird die Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Perchlorsäure bei 180° 1–2 Std lang erhitzt. Das Gefäß wird mit einem Uhrglas bedeckt, in dem sich etwas Wasser befindet, um Rückfluß zu ermöglichen. Nach völliger Entfärbung wird mit einem Oberflächenverdampfer eingedampft. Dann nimmt man den Rückstand mit 1 ml Salzsäure auf, fügt 0,1 n Kaliumchloridlösung zu, dampft noch einmal ein und nimmt schließlich mit 1 ml Wasser zur spektralphotometrischen Bestimmung auf. Die Polarographie ist unmöglich, weil durch die Reagentien Zink eingeschleppt ist, dessen Welle die Bestimmung sehr kleiner Kobaltmengen stört. — Zur Feststellung der Ursachen der Verluste an Kobalt haben die Verff. viele Versuche angestellt. Die Verluste durch Verdampfung sind bis zur Menge von 0,01 μg Co so gering, daß sie vernachlässigt werden können. Größer sind die Verluste durch Adsorption an Gefäßen. Besonders ungünstig hat sich Platin, selbst blank poliertes, erwiesen, an dem bis zu 67%

hängen bleiben. Sehr brauchbar ist Pyrex-Glas, bei dem nur etwa 1% verloren geht. Vorteilhaft ist eine Behandlung der Gefäße mit einem wasserabstoßenden Mittel, als am besten geeignet hat sich Methyltrichlorsilan erwiesen. Die Adsorption wird auch durch Zusatz von Kaliumchlorid zu den aufzunehmenden Lösungen herabgesetzt, die Konzentration an KCl braucht nur 0,1 n (0,75%) zu sein. Ein Verlust von etwa 2,5% tritt beim Waschen der Lösung des Kobaltdithizonates mit verd. Salzsäure im Schütteltrichter auf. Das Waschen ist nötig, um andere Dithizonkomplexe, besonders den des Zinks, zu zerstören. Es wird auf diese Weise nach der Zerstörung des Dithizons ein Rückstand erhalten, in dem das Kobalt mühelos ermittelt werden kann, was ohne Waschen nicht immer der Fall ist.

¹ Helv. chim. Acta **43**, 217—229 (1960). Univ. Genf (Schweiz). R. KLEMENT

Eine spektralphotometrische Bestimmung von Kobalt und Chrom nebeneinander als 0,0752 m Kobalt(II)-nitratlösung und 0,0200 m Chrom(III)-nitratlösung eignet sich nach Angaben von J. T. MACQUEEN, S. B. KNIGHT und CH. N. REILLEY¹ sehr gut für den *chemischen Unterricht*, da keine Pufferlösungen benötigt werden und die Lösungen stabil sind. Man photometriert bei 510 nm (Co) bzw. 575 nm (Cr).

¹ J. chem. Educat. **37**, 139—140 (1960). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).

KLAUS BRODERSEN

Die gravimetrische Bestimmung von Nickel und Palladium mit α,β -Dioximinoacetoacet-o-tolidid beschreiben J. S. DAVE und A. M. TALATI¹. Das Reagens wird aus Acetoacet-o-tolidid hergestellt² und als 1% ige alkoholische Lösung verwendet. Mit 100 ml der Lösung lassen sich 0,09 g Ni bzw. 0,1 g Pd fällen. Die Niederschläge entsprechen der Zusammensetzung $M(C_{11}H_{12}O_3N_3)_2$. Vollständig wird die Fällung noch in folgenden p_H -Bereichen: Ni = 5,1—9,1; Pd 0,1—10. Eine Nickel-Palladiumtrennung ist möglich. Bei der Nickelbestimmung bei p_H 7—8 stören folgende Ionen nicht: Mg^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Br^- und J^- ; bei der Palladiumbestimmung bei p_H 0,4—0,7 stören Br^- , J^- und NO_3^- . Es stören nicht: Sn^{2+} , Hg^{2+} , Sb^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- und SO_4^{2-} . Bei der Fällung in alkalischer Lösung wirken auch Br^- und J^- nicht störend. — *Arbeitsvorschrift. Nickel*. Ein aliquoter Teil der das Nickel als Chlorid enthaltenden Lösung wird mit Wasser auf 200 ml verdünnt, erwärmt und mit einer ausreichenden Menge der Reagenslösung versetzt. Nun wird der p_H -Wert der Lösung auf 7—8 eingestellt und die orange Fällung 1 Std auf dem Wasserbad belassen. Danach wird durch einen Glasfildertiegel filtriert, mit Wasser gewaschen, bei 110—120° C getrocknet und gewogen. Der Umrechnungsfaktor auf Ni beträgt 0,1113. — *Palladium*. Der aliquote Teil wird auf 200 ml verdünnt und mit verd. Salzsäure auf p_H 0,4—0,7 gebracht. Dann wird erwärmt, mit einem ausreichenden Volumen Reagenslösung gefällt, die gelbe Fällung 1 Std auf dem Wasserbad belassen, durch einen Glasfildertiegel abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bei 100—120° C getrocknet und gewogen. Der Umrechnungsfaktor auf Pd beträgt 0,1855.

¹ J. Indian chem. Soc. **36**, 735—738 (1959). Fac. Technol. Engng., M. S. Univ. Baroda (Indien). — ² DAVE, J. S., u. A. M. TALATI: Curr. Sci. **26**, 326 (1957).

R. ELLMER

Platinmetalle. Ruthenium und Palladium nebeneinander lassen sich bestimmen nach einer spektralphotometrischen Methode von J. H. W. FORSYTHE, R. J. MAGEE und C. L. WILSON¹. Man extrahiert das Palladium aus alkalischer Lösung als Pyridin-rhodanidkomplex in Hexon und photometriert bei 345 nm. Das Ruthenium wird

aus saurer Lösung als Rhodanidkomplex anschließend ebenfalls mit Hexon extrahiert und durch Photometrieren bei 570 nm bestimmt. — *Ausführung.* Zu 20 ml der sauren Probelösung, die mindestens je 25 µg Pd und Ru enthalten soll, setzt man schnell 10 n Natronlauge bis zum Erreichen von pH 11–12 zu. In einem Scheidetrichter versetzt man die hellgrüne Lösung mit 0,5 ml 40%iger Kaliumrhodanidlösung und 5 Tr. Pyridin (Gelbfärbung), extrahiert jetzt 2 mal mit je 10 ml Hexon das *Palladium*, füllt den Extrakt auf 25 ml auf, filtriert in die Küvette und photometriert bei 345 nm. — Zur *Ruthenium*bestimmung setzt man zur wäßrigen Phase 1 ml konz. Salzsäure, erhitzt in 4 min auf 90° C, setzt weitere 5 ml Salzsäure zu und macht nun die Lösung 2 n salzsauer. Man extrahiert und photometriert wie oben, jedoch bei 570 nm.

¹ Talanta (London) **3**, 324–329 (1960). Univ. Belfast, Nord-Irland.

KLAUS BRODERSEN

Nach J. H. W. FORSYTHE, R. J. MAGEE und C. L. WILSON¹ lassen sich auch *Rhodium*, *Palladium* und *Platin* nebeneinander spektralphotometrisch bestimmen. Man verfährt hier folgendermaßen: Zu 20 ml der sauren Probelösung, die nicht weniger als 25 µg Palladium, 50 µg Platin und 50 µg Rhodium enthalten soll, fügt man tropfenweise Pyridin zu, bis der pH-Wert 6–6,5 erreicht ist. Die gelbe Lösung wird in einem Scheidetrichter mit 0,5 ml 40%iger Kaliumrhodanidlösung versetzt und nach 2 min wird mit 2 mal 10 ml Hexon das *Palladium* extrahiert. Der Extrakt auf 25 ml aufgefüllt und wie oben bei 345 nm photometriert. Zur *Platin*bestimmung säuert man die wäßrige Phase mit Salzsäure auf pH 2–2,5 an, erhitzt innerhalb von 4 min auf 90° C und extrahiert nach dem Abkühlen wie oben. Man photometriert hier bei 385 nm. Zur *Rhodium*bestimmung wird die zurückbleibende vom Palladium und Platin befreite wäßrige Phase 3–4 n salzsauer gemacht und mit 0,5 ml 40%iger Kaliumrhodanidlösung versetzt. Man extrahiert wie oben mit Hexon und photometriert bei 380 nm gegen mit Salzsäure gesätt. Hexon.

¹ Talanta (London) **3**, 330–334 (1960). Queen's Univ. Belfast (Nord-Irland).

KLAUS BRODERSEN

Nach Versuchen von V. VOICU und I. DEMA¹ kann *Palladium* als Tetra-rhodonodiaminochromiat(III) von der Zusammensetzung $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ mit Methyläthylketon ausgeschüttelt werden. Die Bestimmung im Extrakt erfolgte radiochemisch mit Hilfe des radioaktiven Isotops ¹⁰⁹Pd (T = 14,2 h). Man versetzt 10 ml PdCl₂-Lösung, die optimal 0,1–0,75 n salzsauer sein soll, mit 1 ml 1%iger, frisch bereiteter Lösung von Reinecke-Salz und schüttelt mit 10 ml Methyläthylketon. 10⁻⁶ bis 10⁻³ g Pd²⁺ gehen bei einmaligem Ausschütteln quantitativ in die organische Phase. Die Bestimmung wird nicht gestört durch Fe^{II,III}, Co, Ni, Pt^{IV}, Cu, Rh^{III}, La, Ce^{III,IV}, Sm, Sc, Y, In^{III}, Ba, Be, Zn, Sr, Ga, U^{VI}, Zr^{IV}, Th^{IV}. Dagegen stören unter anderem Au^{I,III}, Pt^{II}, Cu^I, Hg^{I,II}, Ag, Tl^{I,III}, Cd, Sb, außerdem Oxydationsmittel wie H₂O₂, MnO₄⁻ usw. Sie müssen vor der Pd-Bestimmung entfernt werden. Geeignete Trennungsmethoden von den Metallen (meist durch Ausschütteln) sind in der Originalarbeit angegeben.

¹ Stud. Cercet. Chim. (Bucuresti) **7**, 431–439 (1959) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Inst. f. Atomphysik, Bukarest (Rumänien).

A. KURTENACKER